

SO₄ +

en Polen
ung und
extrischen
en (oder
so ver-
Neutrali-
tes, un-

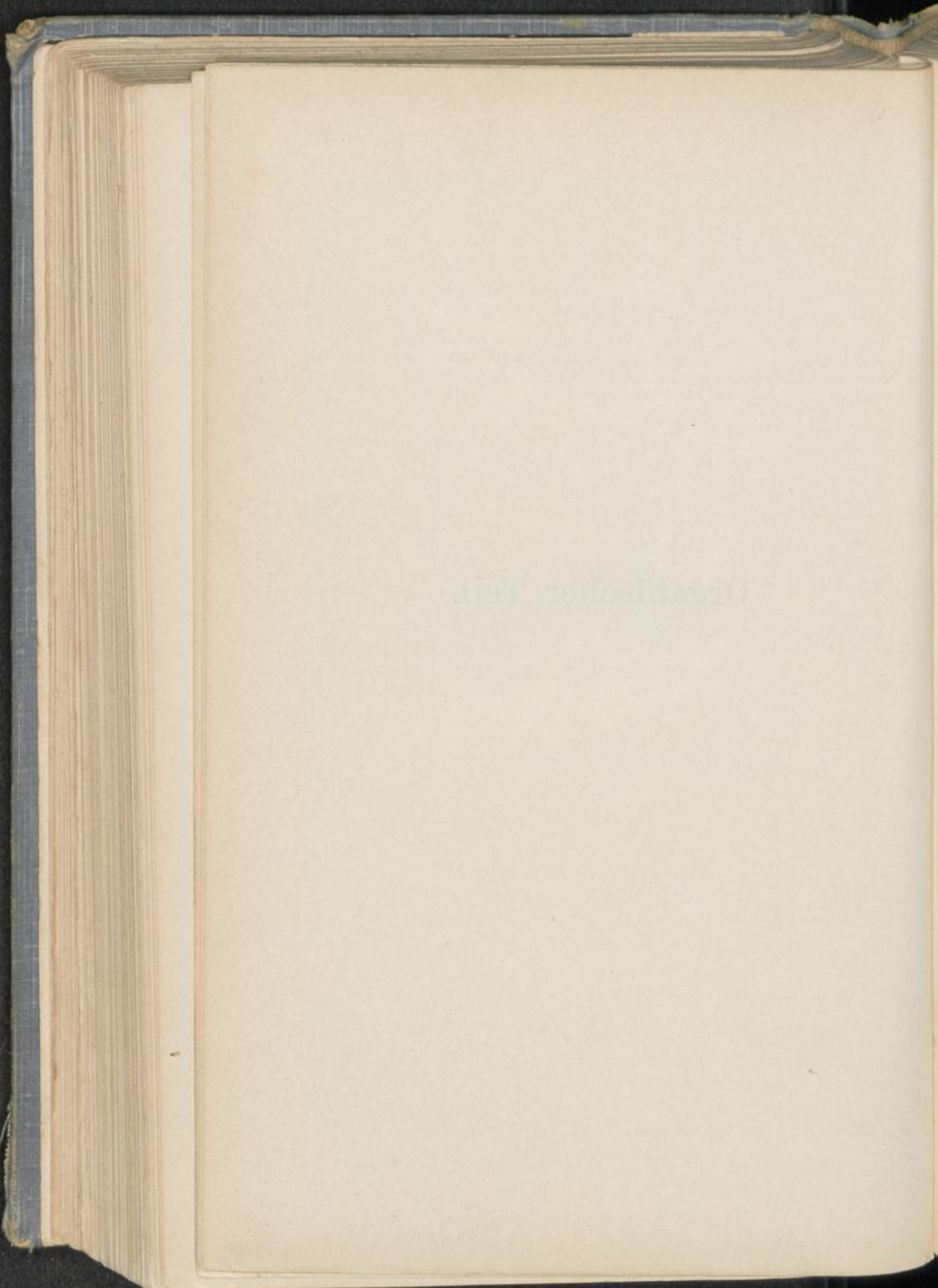
erfolgt
in die
sozia-
ng ge-

le eines
SO₄ in
ng, ein
on einer
setzung
cker die

re, Sal-
iert, die
m. sind

ngen zu,
ber die

Organischer Teil.



Ordnung der

sta
pfl
Eiv
Ve
es
zub
es
pfl
Le
am
En
anl
bir
an
Sch
erf

ker
tar
der
sch
W
vor
wu
eya
ele
der
un
un

Uebersetzung v. Arnolt Repert. 1. 1842 f.

Organische Chemie

oder

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Unter organischen Verbindungen wurden früher diejenigen verstanden, welche ausschließlich durch den Lebensprozeß im tierischen und pflanzlichen Organismus gebildet wurden, also z. B. die Fette und Oele, Eiweißstoffe, eine Reihe von Säuren, wie Benzoesäure, von basischen Verbindungen, wie Harnstoff, Chinin, Morphin und andere mehr. — Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, solche Verbindungen künstlich nachzubilden, so wurde angenommen, es sei dies überhaupt nicht möglich, es bildeten sich vielmehr diese Stoffe ausschließlich im tierischen und pflanzlichen Organismus, zu ihrem Entstehen sei die Mitwirkung der Lebenskraft, *vis vitalis*, unbedingt notwendig. Selbst als seit *Lavoisier* am Ende des vorigen Jahrhunderts der Beweis geführt war, daß als Endprodukt der Oxydation aller organischen Substanzen Kohlenäureanhydrid CO_2 aufträte, mithin bewiesen war, daß alle organischen Verbindungen als wesentlichen Bestandteil Kohlenstoff enthalten, hielt man an der Notwendigkeit der Mitwirkung der *vis vitalis* fest, und die Scheidung aller chemischen Verbindungen in anorganische und organische erfolgte damals aus den erwähnten theoretischen Gründen.

Diese Anschauung konnte natürlich nur solange allgemeine Gültigkeit behalten, als es nicht gelang, organische Substanzen aus ihren elementaren Bestandteilen oder aus unorganischen Substanzen ohne Mitwirkung der Lebenskraft, also künstlich herzustellen; sie wurde bedenklich erschüttert und dann sehr bald verlassen durch die im Jahre 1828 von *Wöhler* bewirkte Synthese des Harnstoffs. Diese Verbindung, welche vorher stets nur als Produkt des tierischen Stoffwechsels aufgetreten war, wurde von dem genannten Forscher durch Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammon erhalten, welches man schon damals aus seinen elementaren Bestandteilen darzustellen gelernt hatte. Dieser bahnbrechenden Synthese folgten bald mehrere andere, z. B. diejenige der Essigsäure, und die Theorie von der Lebenskraft mußte den Tatsachen gegenüber als unhaltbar verlassen werden.

Trotzdem nun diese Synthesen gelungen waren, und obgleich man schon längst den Kohlenstoff als den wesentlichen Bestandteil aller organischen Verbindungen erkannt hatte, konnte man sich immer noch nicht entschließen, alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen dem Rahmen der organischen Chemie einzuverleiben; man sonderte vielmehr eine Reihe von Kohlenstoffverbindungen aus und stellte sie zu den unorganischen. So beispielsweise den Schwefelkohlenstoff, die Kohlensäure, weil diese schon lange Zeit als in den sog. anorganischen Substanzen vorhanden erkannt waren. — Man hielt lange Zeit hartnäckig an der Ansicht fest, der Kohlenstoff in mineralischen Verbindungen, z. B. den natürlich vorkommenden Karbonaten, sei ein anderer als derjenige der organischen Verbindungen. Eine Wandlung trat erst ein, als *Berthelot* aus dem Kohlenstoff eines Minerals — des Witherits — eine Anzahl organischer Verbindungen dargestellt und deren Identität mit den auf anderem Wege erhaltenen Körpern gleicher Zusammensetzung nachgewiesen hatte. Seit dieser Zeit brach sich die Ueberzeugung Bahn, daß die Verbindungen des Kohlenstoffs den gleichen Gesetzen folgen als diejenigen der anderen Elemente, und daß alle organischen Verbindungen als „Derivate des Kohlenstoffs“ aufzufassen seien. Damit war nun zugleich jeder theoretische Grund der Trennung der Chemie in einen unorganischen und einen organischen Teil fortgefallen, die organischen Verbindungen stellten sich sämtlich als Kohlenstoffverbindungen heraus, die organische Chemie erwies sich als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Aus rein praktischen Erwägungen hat man indes diese Trennung noch gegenwärtig beibehalten. Einerseits umfaßt das Gebiet der organischen Chemie schon jetzt eine nach Tausenden zählende Anzahl von Verbindungen, so daß es namentlich vom pädagogischen Standpunkte aus vorteilhaft erscheint, dieselben gesondert abzuhandeln, andererseits aber ist die Zusammensetzung sehr vieler organischer Verbindungen eine kompliziertere als diejenige der meisten unorganischen. Aus diesem Grunde, und weil das Verständnis der Kohlenstoffverbindungen durch eine genaue Kenntnis der Verbindungen der übrigen Elemente entschieden gefördert wird, läßt man zweckmäßig dem Studium der Kohlenstoffverbindungen dasjenige der übrigen Elemente vorangehen.

Trotz der ungemein großen Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen treffen wir in den meisten derselben doch nur eine relativ kleine Zahl von Elementen an. — Daß Kohlenstoff in keiner organischen Verbindung fehlen kann, dürfte sich aus dem vorher Gesagten ohne weiteres ergeben. Außerdem sind in organischen Verbindungen die nachstehenden, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens angeordneten Elemente gefunden worden: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, ferner Chlor, Brom, Jod; prinzipiell aber muß angenommen werden, daß jedes Element in Kohlenstoffverbindungen vor-

kommen kann, und in der Tat sind Verbindungen dieser Art von den meisten Elementen auch bekannt.

Die Zusammensetzung einer Kohlenstoffverbindung oder organischen Verbindung wird durch die Elementaranalyse festgestellt. Qualitativ erkennt man das Vorhandensein von Kohlenstoff daran, daß der betreffende Körper bei seiner Verbrennung Kohlensäure liefert; durch Auffangen der letzteren in Kalilauge und Wägung kann der Kohlenstoff quantitativ bestimmt werden. — Wasserstoff wird nachgewiesen und bestimmt dadurch, daß man das bei seiner Verbrennung entstehende Wasser in Chlorcalciumröhren sammelt und wägt. Sauerstoff wird in der Regel aus der Differenz berechnet.

Stickstoff wird entweder in Ammoniak umgewandelt oder volumetrisch als freier Stickstoff aufgefangen. Die Halogene, Chlor, Brom, Jod, sowie Phosphor und Schwefel lassen sich in organischen Verbindungen in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien (Silbernitrat und Barytsalze) nicht nachweisen; man zerstört die organischen Körper daher zunächst mit starker Salpetersäure und bestimmt sodann Chlor, Brom, Jod und Schwefelsäure nach den üblichen Methoden.

Durch die Analyse wird indes nur die prozentische Zusammensetzung eines Körpers, nicht die Formel desselben ermittelt.

So gibt es viele Verbindungen, welche die gleiche prozentische Zusammensetzung¹⁾ besitzen und dabei doch grundverschieden voneinander sind, z. B. Formaldehyd CH_2O , Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Milchsäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ und Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, ferner Acetylen C_2H_2 und Benzol C_6H_6 . Die Feststellung der Formel einer Verbindung erfordert neben der Kenntnis der prozentischen Zusammensetzung ein eingehendes Studium ihrer Umwandlungsprodukte, neben welchem sich als ein sehr wichtiges und brauchbares Hilfsmittel die Bestimmung der Dampfdichte erwiesen hat.

Die Erörterung dieser außerordentlich interessanten Fragen muß als außerhalb des Rahmens dieses Buches liegend betrachtet werden; wir müssen uns daher begnügen, darauf hingedeutet zu haben und auf ein näheres Eingehen verzichten.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach können wir sämtliche organische Verbindungen in zwei große Klassen einteilen: in die Verbindungen der Fettreihe und in diejenigen der aromatischen Reihe.

Unter den Körpern der Fettreihe (aliphatischen Reihe) verstehen wir alle diejenigen, welche sich in einfacher Weise von dem im nachfolgenden zu besprechenden Kohlenwasserstoff „Methan“ CH_4 ableiten lassen; man bezeichnet sie daher auch als „Methanderivate“. Die Benennung „Fettreihe“ rührt daher, weil zu den am längsten bekannten Gliedern derselben die in praktischer Hinsicht so wichtigen Fette und Oele zählen.

Zu den Verbindungen der aromatischen Reihe werden alle diejenigen gerechnet, welche sich von dem später zu betrachtenden Kohlen-

¹⁾ Der Schüler stelle rechnerisch fest, wie viel Prozente C, H und O in den genannten Verbindungen enthalten sind.

wasserstoff „Benzol“ C_6H_6 ableiten lassen; man nennt sie daher auch „Benzolderivate“. Den Namen der aromatischen Verbindungen haben sie erhalten, weil zu ihnen viele stark riechende Verbindungen, z. B. Karbolsäure, Thymol, Bittermandelöl, Vanillin u. a. gehören.

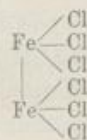
Derivate des Methans, Verbindungen der Fettreihe.

Die ungemeine Mannigfaltigkeit der Kohlenstoffverbindungen, welche uns schon jetzt in einem Umfange entgegentreten, wie ihn keins der übrigen Elemente aufweisen kann, ist darauf zurückzuführen, daß den Atomen des Kohlenstoffs in höherem Grade wie anderen Elementaratomen die Eigenschaft zukommt, sich miteinander zu verbinden oder, wie der Kunstausdruck lautet, zu „verketteten“.

Ähnliche Verhältnisse hatten wir auch schon bei anderen Elementen beobachtet. Wir hatten gesehen, daß zwei 4wertige Eisenatome ihre Valenzen zum Teil gegeneinander aufsättigen und mit den übrigbleibenden andere Elemente binden können. Nur so vermochten wir beispielsweise vom 4wertigen Eisen uns das Ferrochlorid und das Ferrichlorid abzuleiten (s. S. 249).

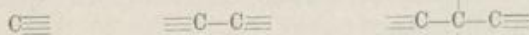


Ferrochlorid.

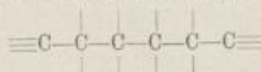


Ferrichlorid.

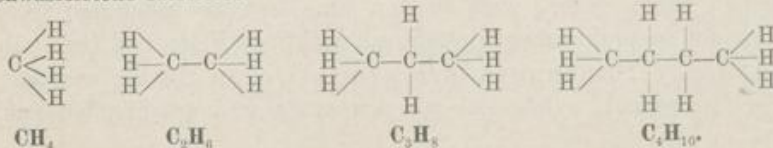
Beim Kohlenstoff ist das in noch viel höherem Grade der Fall. Nicht bloß zwei C-Atome, sondern eine viel größere Anzahl derselben, theoretisch betrachtet sogar jede beliebige Anzahl, können ihre Valenzen teilweise gegenseitig binden und den Uberschuß zur Fixierung von anderen Elementaratomen benutzen, z. B.



Wir erhalten auf diese Weise eine Kette oder ein Skelett von aneinandergefühten Kohlenstoffatomen, welche disponible Valenzen besitzen. Die vorher angedeutete Reihe läßt sich beliebig fortsetzen, beispielsweise würde sich für ein Skelett mit 6 Kohlenstoffatomen nachstehende Gruppierung ergeben:

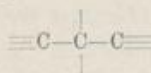


Sättigen wir nun die durch Striche angedeuteten freien Valenzen mit Elementaratomen, beispielsweise H-Atomen, so erhalten wir Kohlenstoffverbindungen, im vorliegenden Falle Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die man daher Kohlenwasserstoffe nennt. Nachstehend ist die Zusammensetzung einiger Kohlenwasserstoffe skizziert:

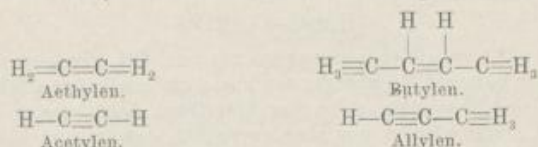


Solche Verbindungen, in denen alle Kohlenstoffatome untereinander stets nur mit einer Bindung verknüpft sind, heißen gesättigte und zwar deshalb, weil sie

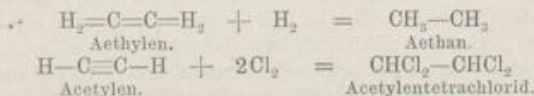
eben die höchste, theoretisch überhaupt mögliche Anzahl von Elementaratomen gebunden halten. Denken wir uns eine Verbindung, welche aus drei Kohlenstoffatomen besteht. Damit diese überhaupt im Zusammenhange unter sich stehen können, müssen sie mindestens mit je einer Bindung sich aneinander lagern.



Dazu werden unter allen Umständen vier Valenzen verbraucht, und da drei C-Atome zwölf Valenzen besitzen, so bleiben hiernach acht Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome übrig, mit anderen Worten: drei C-Atome können nicht mehr als acht Iwertige Atome binden. Ein von drei C-Atomen sich ableitender gesättigter Kohlenwasserstoff wird daher unter allen Umständen die Formel C_3H_8 haben. Den gesättigten Verbindungen gegenüber stehen die ungesättigten. Mit diesem Namen bezeichnet man solche Verbindungen, bei denen die Grenze der Sättigung noch nicht erreicht ist, welche also im stande sind, unter günstigen Bedingungen noch Elementaratome zu binden. Von ihrer Zusammensetzung machen wir uns die Vorstellung, daß mindestens ein Paar Kohlenstoffatome mit mehr als einer Bindung (zwei oder drei) untereinander verknüpft sind.



Es ist leicht einzusehen, daß Verbindungen dieser Art nicht so viele Elementaratome gebunden enthalten wie die vorher als „gesättigte“ bezeichneten. — Unter günstigen Bedingungen aber können die mehrfachen Bindungen in einfache übergehen und die freiwerdenden Valenzen durch weitere Elementaratome besetzt werden, z. B.



Bezüglich der gewählten Nomenklatur sei bemerkt, daß im allgemeinen die altbekannten Namen gewählt, daß aber die der internationalen Nomenklatur von 1892 entsprechenden Benennungen in Klammern gesetzt wurden, z. B. Aethylen (Aethen).

Die Kohlenwasserstoffe.

Sie sind die einfachsten organischen Verbindungen und bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Ihrem chemischen Verhalten nach sind sie neutral, d. h. sie haben weder basische noch saure Eigenschaften. Man pflegt sie einzuteilen in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine große Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche das miteinander gemeinsam haben, daß sämtliche ihrer C-Atome untereinander mit nur je einer Affinität verbunden sind; die übrigen Valenzen sind mit Wasserstoff besetzt. Diese Verbindungen

sind also nach unserer heutigen Auffassung nicht im stande, noch mehr Wasserstoff aufzunehmen, sie sind gesättigt, sie haben die Grenze der Sättigung erreicht. Aus diesen Gründen ist ihnen der Name gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe zuerteilt worden. Sie heißen außerdem noch Paraffine (von *parum affinis*, d. i. zu wenig verwandt), weil sie nicht im stande sind, sich mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verbinden oder, mit anderen Worten, weil sie von diesen Reagentien nicht angegriffen werden.

Der einfachste Kohlenwasserstoff wird derjenige sein, welcher nur ein C-Atom

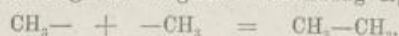
besitzt; derselbe wird unzweifelhaft die Formel CH_4 und die Konstitution

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

haben. Der nächstfolgende mit zwei C-Atomen wird, wie schon vorher bemerkt wurde, die Zusammensetzung



haben. Er besteht aus zwei gleichen Gruppen, aus zwei CH_3 -Gruppen. Eine chemische Verbindung von der Formel CH_3 können wir uns nicht als existenzfähig denken, weil eine der dem Kohlenstoff zukommenden vier Affinitäten nicht besetzt ist, sie hat noch eine freie Affinität. Wir können uns aber vorstellen, daß, wie es hier geschehen ist, zwei solcher Gruppen (Reste) sich mit ihren freien Affinitäten zusammenlegen und nun eine nach chemischen Begriffen mögliche Verbindung ergeben.



Die Gruppe CH_3 ist, wie man auf den ersten Blick sieht, ein Rest des Kohlenwasserstoffs CH_4 , des Methans. Es ist der Kohlenwasserstoff CH_4 , dem zu seiner Existenzfähigkeit ein H-Atom fehlt. Solche Atomgruppen oder Reste, welche in freiem Zustande nicht existieren können, welche wir aber aus Verbindungen rechnerisch aussondern, oder in welche wir Verbindungen theoretisch zergliedern können, heißen Radikale. Man hat den letzteren, da sie sehr häufig wiederkehrende Begriffe sind, Namen gegeben, die den Zusammenhang mit den Verbindungen, von denen sie sich ableiten, gut veranschaulichen.

Kohlenwasserstoff.

Methan	CH_4
Aethan	C_2H_6
Propan	C_3H_8
Butan	C_4H_{10}
Pentan	C_5H_{12}
Hexan	C_6H_{14}

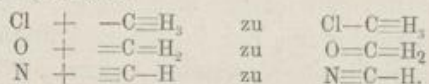
Radikal.

Methyl	$-\text{CH}_3$	$\text{C}_n \text{H}_{2n+1}$
Aethyl	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
Propyl	$-\text{C}_3\text{H}_7$	
Butyl	$-\text{C}_4\text{H}_9$	
Pentyl	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	
Hexyl	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	

Die Radikale sind einwertig, wenn sie nur eine freie Affinität besitzen, z. B. $-\text{CH}_3$; zweiwertig, wenn deren zwei vorhanden sind, z. B. $=\text{C}=\text{H}_2$; dreiwertig, wenn sie drei freie Affinitäten besitzen, z. B. $\equiv\text{C}-\text{H}$.

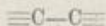
Es ist für den Anfänger nicht ganz leicht, sich in diese abstrakten Verhältnisse hineinzudenken, er muß sich indessen bemühen, sich möglichste Klarheit darüber zu verschaffen, da hiervon ungemein viel abhängt.

Wir pflegen mit den Radikalen wie mit Elementaratomen zu rechnen, und es verhalten sich dabei die einwertigen Radikale wie einwertige Elementaratome, die zweiwertigen wie zweiwertige Elementaratome, die dreiwertigen wie dreiwertige Elementaratome. — Es verbinden sich z. B.

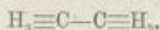


Von besonderem Wert aber erweist sich das Rechnen mit Radikalen bei der Entwicklung der organischen Verbindungen, weil dadurch die Möglichkeit geboten wird, komplizierte Körper von einfacheren Verbindungen auf verständliche Weise abzuleiten.

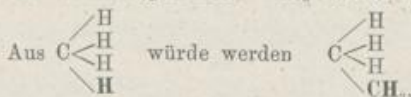
Beispielsweise können wir uns den Kohlenwasserstoff C_2H_6 dadurch entstanden denken, daß zwei C-Atome sich mit je einer Bindung aneinander legen,



und daß die übrigbleibenden sechs Affinitäten durch sechs H-Atome gesättigt werden

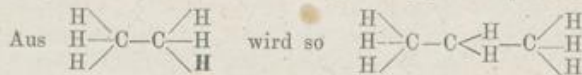


Wir können aber die nämliche Verbindung von dem einfacheren Kohlenwasserstoff CH_4 , dem Methan, in der Weise ableiten, daß wir annehmen, im Methan CH_4 sei ein H-Atom durch den einwertigen Rest $-CH_3$ ersetzt worden.



Und zwar verhalten sich bei diesem Vorgange der Ersetzung eines H-Atomes durch das Radikal $-CH_3$ (bei dieser „Substitution“) alle vier H-Atome des Methans gleich; welches der vier H-Atome wir auch durch die $-CH_3$ -Gruppe substituieren, stets resultiert der Körper CH_3-CH_3 , das Aethan.

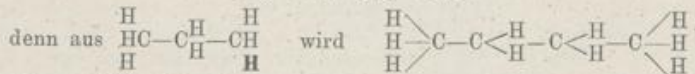
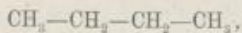
Den nächsthöheren Kohlenwasserstoff, den mit drei Kohlenstoffatomen, können wir in gleicher Weise vom Aethan C_2H_6 dadurch ableiten, daß wir annehmen, im Aethan werde ein H-Atom durch die einwertige Gruppe $-CH_3$ ersetzt.



der Kohlenwasserstoff C_3H_8 , das Propan. Und auch hier ist es, wie eine kurze Betrachtung erweist, gleichgültig, welches der sechs H-Atome durch das Radikal $-CH_3$ substituiert wird; in jedem Fall resultiert der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$.

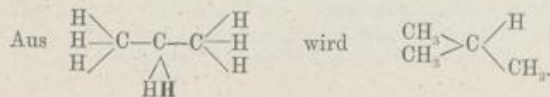
Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir uns aus diesem Kohlenwasserstoff den nächst höheren, vier C-Atome enthaltenden ableiten wollen. Das Propan $CH_3-CH_2-CH_3$ enthält zwei CH_3 -Gruppen und eine CH_2 -Gruppe. Es fragt sich nun, zu welchen Resultaten werden wir gelangen, je nachdem wir die Substitution durch die CH_3 -Gruppe in einer der CH_3 -Gruppen oder in der CH_2 -Gruppe vornehmen?

Substituieren wir ein H-Atom einer CH_3 -Gruppe durch den Rest CH_3 , so erhalten wir die Verbindung



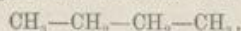
und zwar ist es gleichgültig, in welcher der beiden CH_3 -Gruppen die Substituierung erfolgt, in beiden Fällen resultiert die Verbindung obiger Zusammensetzung.

Nehmen wir dagegen die Ersetzung eines H-Atoms durch das Radikal CH_3 in der vorhandenen $-CH_2$ -Gruppe vor, so entsteht ein Körper folgender Zusammensetzung:

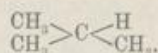


Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_4H_{10} , sie unterscheiden sich jedoch voneinander durch die Art, in welcher die einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verknüpft sind. Solche Körper, welche bei gleicher empirischer Zusammensetzung eine verschiedenartige Lagerung (Struktur) der Atome im Molekül besitzen, nennt man isomer. Es existieren also von dem Kohlenwasserstoff C_4H_{10} , dem Butan, zwei isomere Modifikationen.

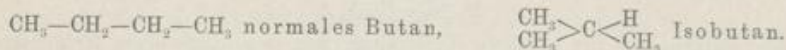
Es haben sich nun die Chemiker dahin geeinigt, solche Verbindungen, deren Kohlenstoffatome gradlinig angeordnet sind, als normale, z. B.



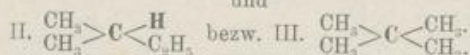
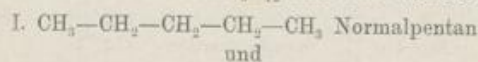
diejenigen, deren Kohlenstoffatome verzweigte Linien bilden, als Isoverbindungen zu bezeichnen, z. B.



Es sind daher die beiden Butane in folgender Weise zu unterscheiden:



Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen vermehrt sich die Anzahl der Isomeren außerordentlich schnell. Beim Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich, nämlich:



Um nun mehrere Isoverbindungen voneinander unterscheiden zu können, ist man übereingekommen, dieselben nach ihrer Entstehung aus dem Methan zu benennen. Der als Nr. II bezeichnete Körper kann aufgefaßt werden als Methan, in welchem zwei H-Atome durch zwei CH_3 -Reste und ein H-Atom durch einen C_2H_5 -Rest ersetzt wurden, er wird daher als Dimethyläthylmethan bezeichnet. Die als Nr. III angeführte Verbindung heißt Tetramethylmethan, weil man sie als Methan betrachten kann, in welches an Stelle aller vier H-Atome vier CH_3 -Gruppen eingeführt sind. Bei Bildung der Namen gilt es als Regel, die kohlenstoffärmeren Radikale stets voranzusetzen. Man sagt daher Dimethyläthylmethan und nicht Äthyldimethylmethan¹⁾. — Bei noch höheren Kohlenwasserstoffen wird die Zahl der möglichen Isomeren immer größer, sie ist mathematisch zu berechnen und steigt schließlich zu riesiger Höhe. Das Hexan C_6H_{14} kann beispielsweise in fünf, das Heptan C_7H_{16} in neun verschiedenen Modifikationen existieren.

Betrachten wir die empirischen Formeln der bisher entwickelten Kohlenwasserstoffe,

Methan	CH_4	Pentan	C_5H_{12}
Aethan	C_2H_6	Hexan	C_6H_{14}
Propan	C_3H_8	Heptan	C_7H_{16}
Butan	C_4H_{10}		

so bemerken wir, daß dieselben eine einfache Beziehung zueinander haben; es unterscheiden sich nämlich zwei aufeinanderfolgende Glieder voneinander stets durch eine Differenz von plus bzw. minus CH_2 . Daß dies der Fall sein muß, ist leicht erklärlich, denn wir sehen ja, daß sie aus einander entstanden sind durch Ersetzung eines H-Atoms durch die Gruppe CH_3 . Indem nun jedesmal ein H-Atom wegfällt, dafür aber die Gruppe CH_3 hinzukommt, entsteht eine Differenz von $+\text{CH}_2$. Solche Körper, welche sich in ihrer Zusammensetzung durch eine regelmäßig wiederkehrende, bestimmte Differenz (hier CH_2) unterscheiden, nennt man Homologe und eine ganze Reihe solcher Körper eine homologe Reihe. — Diese Regelmäßigkeit hat es ermöglicht, die empirische Zusammensetzung der Glieder dieser Reihe durch eine mathematische Formel auszudrücken, nämlich $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Kennt man also die Anzahl der Kohlenstoffatome, so kann man mit Leichtigkeit nach dieser Formel die Zusammen-

¹⁾ Um den Namen eines Kohlenwasserstoffs bequem bilden zu können, greift man dasjenige Kohlenstoffatom, welches den wenigsten Wasserstoff trägt, heraus und bezeichnet es als Methan, in welchem die Substitution erfolgt ist. In der obigen Formel II ist die fettgedruckte Gruppe $\equiv\text{CH}$ Methan gewesen, in welches 2CH_3 - und eine C_2H_5 -Gruppe eingetreten sind. In Formel III ist das fettgedruckte C-Atom Methan gewesen, in welches vier CH_3 -Gruppen eingetreten sind.

setzung eines Kohlenwasserstoffes dieser Reihe finden. Ein Kohlenwasserstoff mit zehn C-Atomen wird also die Formel $C_{10}H_{2 \cdot 10 + 2}$, d. h. $C_{10}H_{22}$ haben.

CH_4 Methan	C_7H_{16} Heptan
C_2H_6 Aethan	C_8H_{18} Oktan
C_3H_8 Propan	C_9H_{20} Nonan
C_4H_{10} Butan	$C_{10}H_{22}$ Dekan
C_5H_{12} Pentan	$C_{11}H_{24}$ Dodekan
C_6H_{14} Hexan	$C_{12}H_{26}$ Hekdekan.

Allgemeine Bildungsweisen der Grenzkohlenwasserstoffe.

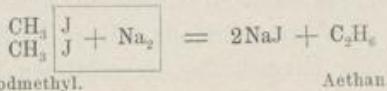
1. Durch Reduktion der auf anderem Wege leicht zu erhaltenden Chloride der Grenzkohlenwasserstoffe mit naszierendem Wasserstoff.



2. Durch Zersetzung der zinkorganischen Verbindungen mit Wasser.

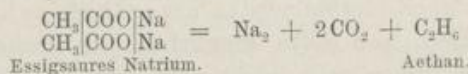


3. Aus den Jodsubstitutionsprodukten der Grenzkohlenwasserstoffe mittels metallischem Natrium. Hierbei entstehen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt.



*5) Effizienz von Alkohol mit K_2 :
 $C_2H_5OH + 2K_2 = C_2H_6 + 4K_2O + 2K_2$*

4. Durch Elektrolyse der Salze der Fettsäuren.

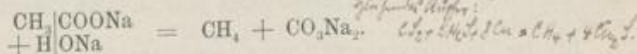


Frage 4-18

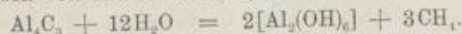
Methan, CH_4 , entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und tritt daher bisweilen in Sümpfen (Sumpfgas) und in Kohlenbergwerken (Grubengas) auf, in denen es die Entstehung der sog. schlagenden Wetter veranlassen kann. Es bildet sich ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper, z. B. der natürlichen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle, Torf) und ist deshalb ein nie fehlender Bestandteil — bis zu 40 Volumprozent — des Leuchtgases. An einigen Punkten der Erde, so bei Baku am Kaspischen Meere, entströmt es in fast reinem Zustande und in großen Mengen dem Erdboden.

*In Sumpflümpfen
v. Teilsch.
Kohlen.
In Braunkohlen
Teilsch.
In Mergeln
Teilsch.*

Darstellung 1. durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Tl. wasserfreiem Natriumacetat mit 5 Tl. Natronkalk.



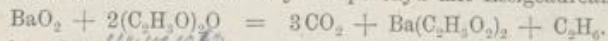
2. Durch Erhitzen von Aluminiumkarbid mit Wasser:



Das Methan ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser und Alkohol ist es nur wenig löslich. Entzündet verbrennt es mit kaum

leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlensäureanhydrid. Mit Luft gibt es explosive Gemenge. (Schlagende Wetter.) C_4H_{10}

Aethan, C_2H_6 , ist im rohen Petroleum gelöst und außerdem im Leuchtgase enthalten. Es kann nach einer der angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Barymsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid



Aethan ist ein farbloses brennbares Gas, das in Wasser fast unlöslich ist; Alkohol löst etwa 1,5 Volum.

Propan, C_3H_8 , ist im rohen Petroleum enthalten und wird am einfachsten durch Reduktion von Propyljodid C_3H_7J mit naszierendem Wasserstoff erhalten. Es ist ein farbloses, brennbares Gas, das bei $-38^\circ C.$ flüssig wird. Alkohol löst 6 Volume.

Butan, C_4H_{10} , existiert in zwei isomeren Modifikationen, als normales und als Isobutan (s. S. 300). Das normale Butan ist unter $0^\circ C.$ eine Flüssigkeit und siedet bei $+1^\circ C.$ Das Isobutan wird erst bei $-17^\circ C.$ flüssig.

Die höheren Glieder dieser Reihe haben, soweit es sich um dieselben als chemisch reine, isolierte Verbindungen handelt, praktisches Interesse für uns nicht; sie sind auch nur zum Teil wirklich dargestellt worden.

Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die niederen Kohlenwasserstoffe vom Methan bis zum Butan einschließlich Gase; die mittleren, vom Pentan bis zum Pentadekan einschließlich, Flüssigkeiten, die höheren festen Körper. Alle Kohlenwasserstoffe dieser Reihe entstehen bei der trocknen Destillation der Brennstoffe, die mittleren und höheren namentlich bei derjenigen der Braunkohle und des Torfes. Fertig gebildet finden sie sich in dem natürlich vorkommenden amerikanischen ¹⁾ Petroleum; dieses ist ein Gemisch von allen möglichen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; doch ist es bisher noch nicht gelungen, die einzelnen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen.

Petroleum gilt als ein Zersetzungsprodukt tierischer Organismen und entströmt an einigen Orten dem Erdboden freiwillig, in anderen Fällen muß es erbohrt und durch Pumpwerke gehoben werden. Fundstätten sind Pennsylvanien, Virginien, die Gegenden am Kaspischen Meere (Baku), Galizien, Rumänien, Ungarn, Italien; in Deutschland Oelheim bei Hannover. Durch freiwillige Verdunstung des Petroleums entsteht das dem Paraffin ähnliche Ozokerit (Fundort besonders Galizien), welches als wertvolles Material zur Kerzen- und Wachsstockfabrikation dient. Das dem Erdboden entnommene rohe Petroleum (*Naphtha*) ist zu seiner Hauptverwendung, d. h. zu Leuchtzwecken, nicht ohne weiteres brauchbar, da es zu viele niedrig siedende, leicht entzündliche Bestandteile enthält, die seinen Gebrauch gefährlich machen würden. Um es von diesen zu befreien, wird es der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Anteile kommen unter verschiedenen Namen in den Handel, und werden je nach ihren Eigenschaften zu verschiedenen Zwecken benützt.

Bei der Destillation erhält man, nachdem die niederen Kohlenwasserstoffe bis zum Butan C_4H_{10} gasförmig entwichen sind — dieselben werden als Leucht- oder Heizgas verwendet —, zwischen $60-80^\circ C.$ eine farblose, *Petroleumäther* genannte Flüssigkeit von 0,65 spez. Gewicht, weiterhin gewinnt man zwischen $80-100^\circ C.$ eine

¹⁾ Die russischen Petroleumsorten enthalten nicht Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, sondern sog. „Naphthene“, d. h. Reduktionsprodukte der Benzolreihe. *Niedelt 2. 11.*

CH_3
 C_2H_6
 C_3H_8
 C_4H_{10}
 C_5H_{12}
 C_6H_{14}
 C_7H_{16}
 C_8H_{18}
 C_9H_{20}
 $C_{10}H_{22}$
 $C_{11}H_{24}$
 $C_{12}H_{26}$
 $C_{13}H_{28}$
 $C_{14}H_{30}$
 $C_{15}H_{32}$
 $C_{16}H_{34}$
 $C_{17}H_{36}$
 $C_{18}H_{38}$
 $C_{19}H_{40}$
 $C_{20}H_{42}$
 $C_{21}H_{44}$
 $C_{22}H_{46}$
 $C_{23}H_{48}$
 $C_{24}H_{50}$
 $C_{25}H_{52}$
 $C_{26}H_{54}$
 $C_{27}H_{56}$
 $C_{28}H_{58}$
 $C_{29}H_{60}$
 $C_{30}H_{62}$
 $C_{31}H_{64}$
 $C_{32}H_{66}$
 $C_{33}H_{68}$
 $C_{34}H_{70}$
 $C_{35}H_{72}$
 $C_{36}H_{74}$
 $C_{37}H_{76}$
 $C_{38}H_{78}$
 $C_{39}H_{80}$
 $C_{40}H_{82}$
 $C_{41}H_{84}$
 $C_{42}H_{86}$
 $C_{43}H_{88}$
 $C_{44}H_{90}$
 $C_{45}H_{92}$
 $C_{46}H_{94}$
 $C_{47}H_{96}$
 $C_{48}H_{98}$
 $C_{49}H_{100}$
 $C_{50}H_{102}$
 $C_{51}H_{104}$
 $C_{52}H_{106}$
 $C_{53}H_{108}$
 $C_{54}H_{110}$
 $C_{55}H_{112}$
 $C_{56}H_{114}$
 $C_{57}H_{116}$
 $C_{58}H_{118}$
 $C_{59}H_{120}$
 $C_{60}H_{122}$
 $C_{61}H_{124}$
 $C_{62}H_{126}$
 $C_{63}H_{128}$
 $C_{64}H_{130}$
 $C_{65}H_{132}$
 $C_{66}H_{134}$
 $C_{67}H_{136}$
 $C_{68}H_{138}$
 $C_{69}H_{140}$
 $C_{70}H_{142}$
 $C_{71}H_{144}$
 $C_{72}H_{146}$
 $C_{73}H_{148}$
 $C_{74}H_{150}$
 $C_{75}H_{152}$
 $C_{76}H_{154}$
 $C_{77}H_{156}$
 $C_{78}H_{158}$
 $C_{79}H_{160}$
 $C_{80}H_{162}$
 $C_{81}H_{164}$
 $C_{82}H_{166}$
 $C_{83}H_{168}$
 $C_{84}H_{170}$
 $C_{85}H_{172}$
 $C_{86}H_{174}$
 $C_{87}H_{176}$
 $C_{88}H_{178}$
 $C_{89}H_{180}$
 $C_{90}H_{182}$
 $C_{91}H_{184}$
 $C_{92}H_{186}$
 $C_{93}H_{188}$
 $C_{94}H_{190}$
 $C_{95}H_{192}$
 $C_{96}H_{194}$
 $C_{97}H_{196}$
 $C_{98}H_{198}$
 $C_{99}H_{200}$
 $C_{100}H_{202}$

1) Lyonsger (schwarz) zerflüssig	Petroleumäther spez. 31' u. 10' siedet	Leuchtpetroleum (schwarz) spez.
2) Lyonsger spez. 5' u. 10' siedet	Petroleumäther 61' u. 81'	Leuchtpetroleum (schwarz) spez. 153' u. 50'
3) Lyonsger 37' u. 50' siedet	Ligroin 81' u. 111'	Leuchtpetroleum (schwarz) spez. 153' u. 50'
	Paraffine	303
	Flüßig	128' u. 157'
		(Paraffin (Vaseline) spez. 577' u. 577' C.)

gleichfalls farblose, *Petroleumbenzin* genannte Flüssigkeit, welche in weniger reinem Zustande den Namen *Ligroin* führt. Die zwischen 120 und 160° C. übergehenden Anteile finden unter dem Namen *künstliches Terpentinöl* namentlich in Wachs- und Firnisfabriken als Verdünnungsmittel des Firnisses Anwendung. Zwischen 160—300° C. geht eine hellgelb gefärbte, bläulich schillernde Flüssigkeit über vom spez. Gewicht 0,8. Diese ist der unter dem Namen *raffiniertes Petroleum* bekannte Leuchtstoff. Bei weiterer Destillation werden zwischen 300—390° C. *Paraffinöle* aufgefangen, welche entweder in rohem Zustande unter dem Namen *Vulkanöl* oder *Mineralöl* als Schmiermaterial dienen oder nach mehrfacher Reinigung als *Paraffinum liquidum* in den Handel gebracht oder auch auf festes Paraffin verarbeitet werden. Als Rückstand bleibt eine schmierige Masse, welche gereinigt unter dem Namen *Vaseline* Verwendung findet.

Die Destillation der Braunkohlen und des Torfes und des bituminösen Schiefers bietet im allgemeinen die nämlichen, unter Petroleum beschriebenen Verhältnisse. Indessen enthalten die daraus dargestellten flüssigen Produkte stets organische Schwefelverbindungen — aus den betreffenden Ausgangsmaterialien, Braunkohle, Torf, bituminösem Schiefer herrührend —, welche schwierig zu entfernen sind und den Präparaten einen unangenehmen senfartigen Geruch verleihen. Die festen Paraffinsorten dagegen werden in großem Maßstabe und in großer Reinheit fast ausschließlich aus den Destillationsprodukten der Braunkohle und des Torfes gewonnen.

Benzinum Petrolei. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein zwischen 50 und 75° C. siedendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aufgenommen. Es wird bei der fraktionierten Destillation des Petroleums gewonnen und bildet eine farblose, leicht bewegliche, leicht flüchtige und leicht entzündliche Flüssigkeit von 0,640—0,670 spez. Gewicht. Der Geruch soll entfernt an Petroleum erinnern, aber keineswegs unangenehm, senfartig oder teerartig sein, widrigenfalls ein aus Braunkohlen dargestelltes Präparat vorliegen könnte. — Es erstarrt nicht bei 0° und unterscheidet sich dadurch von dem bei 0° kristallisierenden Benzol.

Es erübrigt noch, hinzuzufügen, daß die Technik unter dem Namen Benzin die zwischen 80 und 110° C. siedenden Anteile des Petroleums versteht und einem Präparat mit den von dem Arzneibuche geforderten Eigenschaften den Namen „Petroleumäther“ beilegt. In der Handhabung mit niedrig siedenden Petroleumdestillaten sei man recht vorsichtig, da ihre Dämpfe sehr leicht und auf weite Entfernungen entzündlich sind und mit Luft explosive Gemenge geben. Man beachte, daß über den Verkehr mit diesen Kohlenwasserstoffen gesetzliche Vorschriften bestehen.

Beim Waschen von Zeugstoffen in Benzin tritt elektrische Erregung ein, die sich bis zur Selbstentzündung steigern kann. Ein geringer Zusatz einer benzinlöslichen Seife (Magnesiaseife) hebt die elektrische Erregung auf, weil die Seife das Benzin leitend macht.

Paraffinum liquidum wird aus den zwischen 300—390° C. übergehenden Destillationsanteilen des Petroleums gewonnen. Dieselben werden wiederholt mit konz. Schwefelsäure behandelt, um alle organischen Substanzen, die nicht Glieder dieser Reihe sind, hinwegzuschaffen. Hierauf beseitigt man die Schwefelsäure durch Waschen mit dünner Sodaaugment, entfärbt das Produkt mit Tierkohle, läßt die festen Paraffine durch Ausfrieren sich abscheiden und unterwirft die flüssigen Anteile einer fraktionierten Destillation. Die von 360° C. ab übergehenden Anteile werden aufgefangen und bilden das *Paraffinum liquidum*. Es ist eine öartige, klare, farblose Flüssigkeit von mindestens 0,880 spez. Gewicht, welche bei 360° C. noch nicht zum Sieden gelangt.

Prüfung. Das *Paraffinum liquidum* soll keine riechenden und fluoreszierenden Bestandteile enthalten. Spez. Gewicht und Siedepunkt sollen nicht unter die vorgeschriebenen Zahlen sinken.

Werden 3 ccm flüssiges Paraffin mit 3 ccm konz. Schwefelsäure gemischt, unter öfterem Zusammenschütteln 10 Minuten lang der Wasserbadwärme ausgesetzt, so darf nur geringe Braunfärbung der Säure eintreten, widrigenfalls organische Substanzen, die nicht Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sind, anwesend sind. — Weingeist, der mit dem Paraffinöl gekocht wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten. (Schwefelsäure, aber auch organische Säuren, z. B. Oelsäure.)

Paraffinum solidum. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch ein gereinigtes Ozokerit aufgenommen, welches man zweckmäßiger als „Ceresin“ zu bezeichnen hätte. Man erhält es, indem man das natürlich vorkommende Ozokerit zuerst mit Schwefelsäure, sodann mit Natronlauge behandelt und mit Tierkohle entfärbt. Dieses Ceresin ist eine harte, körnige, bei 74–80° C. schmelzende Masse.

Unterwirft man das Ceresin der Destillation, so geht es in durchscheinendes, nicht körniges „Paraffin“ über. Das nämliche durchscheinende Paraffin friert beim Abkühlen der Braunkohlendestillate (s. S. 302 und S. 303) aus. Man beachte also: Ceresin ist körnig, nicht durchscheinend, Paraffin ist weicher und durchscheinend. Wichtig ist, daß das arzneilich zu verwendende Ceresin (Paraffinum solidum) zwischen 74 und 80° C. schmelze. Niedriger schmelzendes ist zu verwerfen, weil die damit hergestellte Paraffinsalbe bei Sommertemperatur nicht genügend konsistent ist.

Die Prüfung auf Reinheit geschieht, wie unter Paraffinum liquidum angegeben. Pharmazeutische Verwendung findet das feste Paraffin zur Bereitung von *Unguentum Paraffini* und der *Charta paraffinata*. In der Technik dient es zur Kerzenfabrikation, zum Imprägnieren von Streichhölzern, als Zusatz zu Kautschukmasse u. s. w.

Das natürlich vorkommende *Ozokerit*, Erdwachs, besteht fast ganz aus Kohlenwasserstoffen (s. vorher). In gereinigtem und gebleichtem Zustande führt es den Namen Ceresin.

Vaseline. Der bei der Destillation des Petroleums hinterbleibende Rückstand wird einem Reinigungsprozeß mit Schwefelsäure und Natronlauge (s. Paraffinum liquidum S. 303), sowie einer Behandlung mit Tierkohle unterworfen und alsdann als „Vaseline“ in den Verkehr gebracht. Vaseline besteht aus Kohlenwasserstoffen dieser Reihe; das für sie Charakteristische ist, daß sie trotz ihrer zähen Konsistenz nicht zur Ausscheidung fester Partikel neigt, und daß sie bei Sommerwärme wohl weicher, aber nicht flüssig wird.

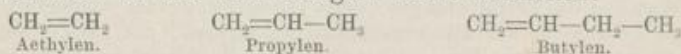
Vaseline wird nicht bei reinen, sondern bei gemischten Kohlenwasserstoffen, welche auf Destillation von kohligen Substanzen gewonnen werden.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Solche mit doppelter Bindung. C_nH_{2n} .

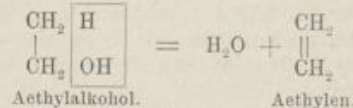
C_2H_4 Aethylen	C_5H_{10} Amylen
C_3H_6 Propylen	C_6H_{12} Hexylen
C_4H_8 Butylen	C_7H_{14} Heptylen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß sie ein Kohlenstoffatompaar in doppelter Bindung enthalten. Sie unterscheiden sich daher von den gesättigten Kohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Ihre allgemeine Formel ist demnach C_nH_{2n} . Ihre Konstitution ist aus dem Gesagten leicht abzuleiten:

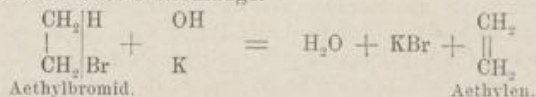


Allgemeine Bildungsweisen.

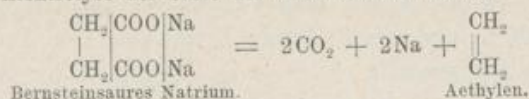
1. Durch Destillation der einwertigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Schwefelsäure, Chlorzink.



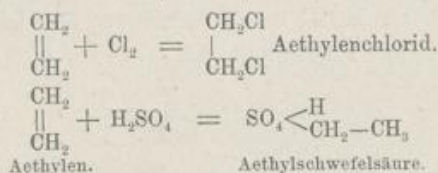
2. Durch Erhitzen der Monohalogenide der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge.



3. Durch Elektrolyse der Salze der zweibasischen Säuren.

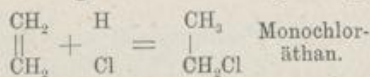


Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Glieder dieser Reihe den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich. Die niederen sind kondensierbare Gase, die mittleren Flüssigkeiten, die höheren — von $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ab — feste Körper. — Chemisch sind sie dadurch charakterisiert, daß sie, unter Uebergang der doppelten Bindungen in einfache, direkt zwei einwertige Atome oder Reste zu binden (addieren) vermögen. Sie verbinden sich beispielsweise direkt mit Chlor, Brom, Jod, auch mit Schwefelsäure:



Da die Additionsprodukte mit Cl, Br, Jod ölartige Flüssigkeiten sind, so hat die ganze Reihe aus diesem Grunde auch den Namen der Olefine, d. i. „Oelerzeuger“ bekommen; das Aethylen C_2H_4 trägt den Namen „ölbildendes Gas“.

In gleicher Weise verbinden sich die Olefine mit HCl, HBr und HI und geben so die Monohalogenderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe

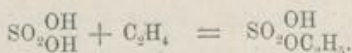


Aethylen (Aethen), C_2H_4 , ölbildendes Gas, *Aethylenum*, entsteht bei der Destillation vieler organischer Substanzen, ist z. B. ein normaler Bestandteil des Leuchtgases. Praktisch wird es durch Erhitzen von Aethylalkohol (Spiritus Vini) mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

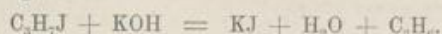
Man mischt in einem geräumigen Kolben 1 Vol. Alkohol von 80% mit 3 Vol. konz. Schwefelsäure, läßt einige Zeit stehen, gibt so viel trockenen, gereinigten Sand hinzu, daß ein dünner Brei entsteht (um das Schäumen zu vermeiden), und erhitzt im Sandbade. Das entweichende Gas wird erst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure gewaschen.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas von unangenehm süßlichem Geruch. Durch Druck und Kälte kann es verflüssigt werden. Entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

Mit Chlor, Brom und Jod verbindet es sich direkt zu Aethylenchlorid, — Bromid, — Jodid, mit Schwefelsäure vereinigt es sich zu Aethylschwefelsäure (s. oben)



Propylen (Propen), C₃H₆, oder CH₂=CH-CH₃, ist gleichfalls im Leuchtgas enthalten und wird durch Erwärmen von Propyljodid mit alkoholischem Kali gewonnen.



Es ist ein Gas von ähnlichen Eigenschaften wie Aethylen.

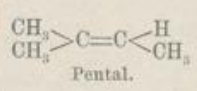
*1. C₃H₆ - C₃H₄ - C₃H₂
2. C₄H₈ - C₄H₆ - C₄H₄
3. (C₅H₁₀)₂ - C₅H₈*

Butylene (Butene), C₄H₈. Es sind 3 Butylene bekannt, welche sämtlich bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind.

*C₅H₁₀ - C₅H₈ - C₅H₆
Aethyl-Terpen
Essenz von
Pental*

Amylene (Pentene), C₅H₁₀. Es sind 5 Amylene bekannt. Eins derselben, das Trimethyläthylen, wird unter dem Namen „Pental“ als Anästhetikum angewendet. Man erhält es durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (P₂O₅, H₂SO₄) auf tertiären Amylalkohol. Farblose, wie Petroläther riechende Flüssigkeit, bei 37—38° C. siedend, leicht entzündlich.

Strukturformeln f. Pental V. 11.



Die übrigen Glieder dieser Reihe bieten uns praktisches Interesse nicht, es genügt, auf ihre Existenz hingewiesen zu haben.

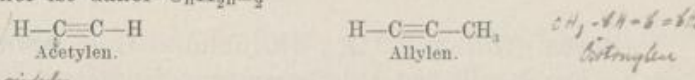
H. 1307.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. C_nH_{2n-2}.

Die Kohlenwasserstoffe in der Kohlenwasserstoffreihe sind in drei Klassen eingeteilt: 1. Sättigte Kohlenwasserstoffe, 2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung, 3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung. Die Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung sind die Acetylenreihe. Sie sind in drei Klassen eingeteilt: 1. Acetylen, 2. Allylen, 3. Krotonylen. Die Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung sind die Acetylenreihe. Sie sind in drei Klassen eingeteilt: 1. Acetylen, 2. Allylen, 3. Krotonylen.

C ₂ H ₂	Acetylen	C ₅ H ₈	Valerylen
C ₃ H ₄	Allylen	C ₆ H ₁₀	Hexoylen
C ₄ H ₆	Krotonylen		

Die Glieder dieser Reihe charakterisieren sich dadurch, daß in ihnen ein Kohlenstoffatompaar in dreifacher Bindung enthalten ist. Ihre allgemeine Formel ist daher C_nH_{2n-2}.



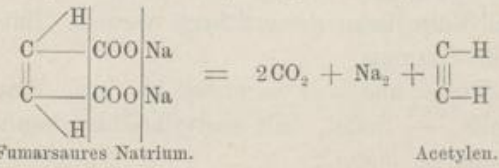
Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Halogenadditionsprodukten der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.

*C₂H₄ + 2Br = C₂H₄Br₂
C₃H₆ + 2Br = C₃H₆Br₂
C₄H₈ + 2Br = C₄H₈Br₂*

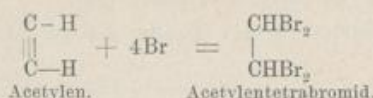


2. Durch Elektrolyse der Salze ungesättigter Säuren, z. B.



Der ungesättigte Charakter dieser Verbindungen prägt sich darin aus, daß dieselben im stande sind, unter Uebergang der dreifachen

Bindungen in einfache, noch vier einwertige Elementaratome zu binden, z. B.



Besonders charakteristisch ist ferner ihre Eigenschaft, beim Durchleiten durch ammoniakalische Kupferoxydullösung oder alkoholische Silbernitratlösung feste Niederschläge zu geben, welche explosiv sind, und aus denen durch Erhitzen mit Salzsäure die Acetylene wieder in Freiheit gesetzt werden.

Von Wichtigkeit für uns sind nur die beiden ersten Glieder, das Acetylen und Allylen.

Acetylen (Aethin), C_2H_2 oder $\text{CH}\equiv\text{CH}$, entsteht beim Durchleiten vieler organischer Verbindungen (Methan, Alkohol, Aether) in Dampfform durch glühende Röhren. Es ist im Leuchtgas enthalten und bildet sich aus diesem beim sog. Zurückschlagen der Flammen der *Bunsenschen* Brenner.

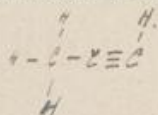
Gegenwärtig wird das Acetylen in sehr bequemer Weise dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid (s. S. 179)

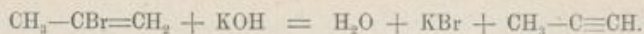


1 Kilo Calciumkarbid kann theoretisch rund 350 Liter Acetylen liefern, in der Praxis werden 280–300 Liter erhalten, weil das Calciumkarbid niemals ganz rein ist.

Es ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch und schwach giftigen Eigenschaften. Entzündet verbrennt es mit stark rußender Flamme. Läßt man eine Mischung von 3 Vol. Acetylen und 2 Vol. Luft aus einer engen Oeffnung ausströmen, so erhält man eine blendend weiße Flamme. Gemische von Luft und Acetylen sind stärker explosiv als Gemische von Luft und Leuchtgas. Beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung oder in ammoniakalische Kupferchlorürlösung entstehen Niederschläge von Acetylen Silber (weiß) $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Ag}_2\text{O}$ bzw. Acetylenkupfer (rot) $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$, welche mit Energie explodieren. Durch einen Druck von 48 Atmosphären kann Acetylen bei $+1^\circ\text{C}$. zu flüssigem Acetylen komprimiert werden. Dieses ist als eine explosive Verbindung aufzufassen. Eine an einem Punkte seiner Masse eintretende Zersetzung pflanzt sich mit großer Schnelligkeit durch die ganze Masse hindurch fort. Eingeatmet erzeugt Acetylen Kopfschmerz und Schwindel. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_4$. Durch naszierenden Wasserstoff wird es in Aethylen und Aethan übergeführt. — Es wurde von *Berthelot* durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff mittels des elektrischen Funkens erhalten und ist der erste Kohlenwasserstoff, der aus seinen elementaren Bestandteilen (C und H) dargestellt worden ist.

Allylen (Propin), C_3H_4 oder $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobrompropylen





Es ist ein dem Acetylen sehr ähnliches Gas.

Die übrigen Glieder dieser Reihe haben für uns keine praktische Wichtigkeit.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

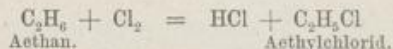
*Äthyl 9. 15.
Kohlenwasserstoffe
9. 156.*

Werden die Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe durch Halogene ersetzt, so entstehen die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe. Und zwar kann die Ersetzung der H-Atome durch Halogenatome schrittweise vor sich gehen, d. h. die H-Atome können teilweise, aber auch vollständig durch Halogene vertreten werden, z. B. CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

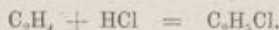
Chlorderivate.

Allgemeine Bildungsweisen.

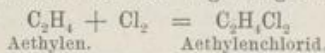
1. Durch direkte Einwirkung von Chlor auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Addition von Chlorwasserstoffsäure zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

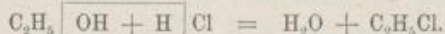


3. Durch Addition von Chlor zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B.

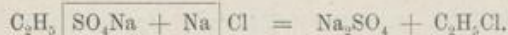


(Hier entstehen Di-substitutionsprodukte.)

4. Durch Behandlung von Alkoholen mit Chlorwasserstoffsäure.

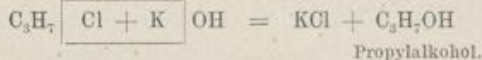
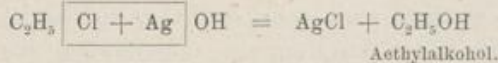


5. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Chloriden, z. B.

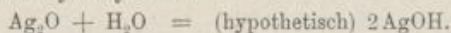


Aethylschwefelsaures Natrium.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe sind zum Teil ätherisch riechende Flüssigkeiten, zum Teil auch feste Körper. Die Halogene lassen sich in ihnen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel nicht nachweisen. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie sämtlich in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd¹⁾ oder Kalihydrat entstehen Alkohole, z. B.:

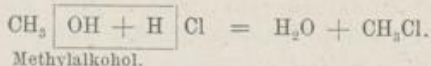


¹⁾ Im feuchten Silberoxyd nimmt man die Existenz des in reinem Zustande noch nicht dargestellten Silberhydroxydes an.



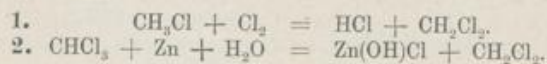
Es sind durchweg brennbare Substanzen, die mit grünesäumter Flamme brennen.

Monochlormethan, CH_3Cl , *Methylum chloratum*. Chlormethyl, Methylchlorid, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Methan. Dargestellt wird es durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol.



Es ist ein farbloses, süßlich riechendes Gas, welches durch Kälte und Druck zu einer bei -22°C . siedenden Flüssigkeit sich verdichten läßt. Es findet ausgedehnte Verwendung in der Teerfarbenindustrie, in der Therapie als Kälteanästhetikum. *Leipzig in Chloroform in Handel für analyt. Zwecke. Wird mit grünesäumter Flamme*

Dichlormethan, CH_2Cl_2 , *Methylenum chloratum*, Methylenchlorid, entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf Monochlormethan, oder 2. durch Reduktion von Chloroform mittels Zink.



Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 40°C . siedet. Ist als Ersatz des Chloroforms empfohlen worden, hat sich aber nicht bewährt.

Trichlormethan, CHCl_3 , *Chloroformium*, wurde 1831 von *Liebig* bei der Zersetzung von Chloral mit Kalilauge entdeckt und fast zu gleicher Zeit von *Soubeyran* durch Destillation von Chlorkalklösung mit Alkohol erhalten. Die anästhesierende (einschläfernde) Wirkung desselben wurde 1847 von *Simpson* zuerst beobachtet.

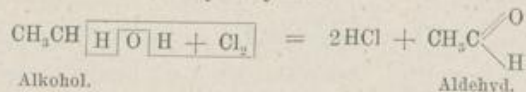
Man kann das Chloroform erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Dichlormethan



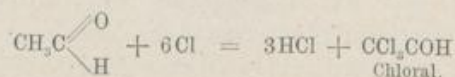
Praktisch dargestellt wird es gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Alkohol. *(siehe Rezeptur)*

Darstellung. 1. Ein Gemenge von 3 Tl. Alkohol, 100 Tl. Wasser und 50 Tl. Chlorkalk wird in einer kupfernen Blase auf $60-70^\circ \text{C}$. erwärmt gehalten. Das übergehende Destillat scheidet sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die untere aus Chloroform besteht. Man reinigt dasselbe zunächst durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, wäscht es, um die freie Säure zu entfernen, mit dünner Sodalösung, hierauf mehrmals mit Wasser, entwässert es durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid und rektifiziert aus dem Wasserbade.

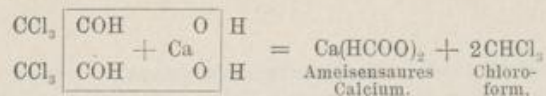
Die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol kann man sich in folgender Weise erklären: Der Chlorkalk wirkt durch seinen Gehalt an wirksamem Chlor (s. S. 60) und ferner durch den ihm stets beigemengten Aetzkalk. Durch das Chlor wird der Alkohol zunächst zu Aldehyd oxydiert.



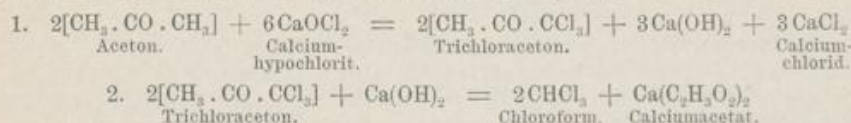
Dieser wird durch weitere Einwirkung von Chlor in Trichloraldehyd oder Chloral umgewandelt.



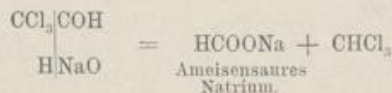
Durch die Einwirkung des Aetzkalkes wird das Chloral gespalten in Chloroform und Ameisensaures Calcium.



2. Chloroform wird auch dargestellt durch Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton. Es bildet sich zunächst Trichloracetone, welches durch Einwirkung von Calciumhydroxyd in Chloroform und Calciumacetat gespalten wird:

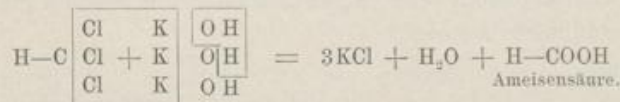


3. Sehr reines Chloroform wird in neuerer Zeit auch durch Zersetzen des jetzt leicht rein erhaltenen Chlorals durch Natronhydrat dargestellt (Chloralchloroform).



4. Chloroform-Pictet ist das unter Anwendung sehr starker Kälte (-100°C .) durch Kristallisation gereinigte Chloroform.

Das Chloroform ist eine klare, farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. Durch starke Abkühlung (unter -70°C .) kann es kristallisiert erhalten werden. In Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, erteilt demselben aber seinen Geruch und Geschmack. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es ist nicht, wie Aether oder Alkohol, leicht entzündlich, seine Dämpfe verbrennen jedoch mit grünlicher Flamme unter Entwicklung von Salzsäure. Mit Kalilauge erhitzt, geht es in Ameisensäure über.



Unter dem Einfluß von Licht und Luft zersetzt es sich leicht; es tritt ein Geruch nach Chlor oder ein diesem ähnlicher Geruch nach Phosgen COCl_2 auf; das Chloroform nimmt dabei ferner saure Reaktion an. Ein kleiner Zusatz von Alkohol (0,5%) ist im stande, diese Veränderungen sehr lange Zeit hinauszuschieben. Aus diesem Grunde hat das Arzneibuch ein Chloroform rezipiert, welches etwa 1,0% Alkohol enthält. Reines Chloroform hat nämlich bei 15°C . das spez. Gewicht 1,500 und siedet bei $60,5^\circ \text{C}$. Das von dem Arzneibuche rezipierte Präparat soll ein spez. Gewicht von 1,485—1,489 besitzen und zwischen 60 und 62°C . sieden bzw. vollständig bei dieser Temperatur überdestillieren. Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß ein Alkoholgehalt vorgeschrieben ist. Um die Einwirkung von Luft und Licht abzuschwächen, soll es in gut geschlossenen Gefäßen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Treffen Chloroform-

dämpfe mit offenen Flammen zusammen, so entwickeln sich Salzsäuredämpfe, welche die Schleimhäute stark reizen.

Prüfung. Wird ein wenig Chloroform mit alkoholischem Kalihydrat und schwefelsaurem Anilin erhitzt, so soll ein widerlicher Geruch nach Isocyanphenyl (Isonitril) auftreten. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



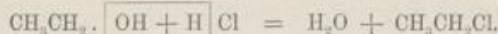
Die Prüfung bezweckt, eine etwaige Verwechslung mit dem sonst sehr ähnlichen Aethylidenchlorid CH_2CHCl_2 , welches diese Reaktion nicht gibt, festzustellen. — Wasser, welches mit 2 Raumteilen Chloroform durchgeschüttelt wurde, soll blaues Lackmuspapier nicht röten (Ameisensäure, Salzsäure) und, wenn man es auf ein gleiches Volum der volumetrischen Silbernitratlösung schichtet, keine Trübung erzeugen (Chlor, Salzsäure). — Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so soll weder eine Bläuung derselben noch eine violette Färbung des Chloroforms (durch Jod) eintreten (freies Chlor). — Es soll kein Phosgen enthalten, das durch widerlichen erstickenden Geruch erkannt werden würde. — Werden 20 ccm Chloroform mit 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure in einem mit Glasstopfen versehenen, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Gefäß von 3 cm lichtem Durchmesser öfter durchgeschüttelt, so soll nach Verlauf einer Stunde eine Färbung der Schwefelsäure nicht eintreten. Das Chloroform verhält sich gegen Schwefelsäure wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe; es wird durch dieselbe nicht verändert, wohl aber werden Chloride des Aethans und des Pentans (Aethylidenchlorid und Amylchlorid, letzteres aus fuseligem Alkohol herkommend) unter Bräunung angegriffen.

In der Technik wird das Chloroform wesentlich als Auflösungsmittel benützt, so z. B. zum Lösen von Guttapercha; eine Lösung von reiner Guttapercha in Chloroform wird in der Therapie unter dem Namen „*Traumaticin*“ bisweilen angewendet.

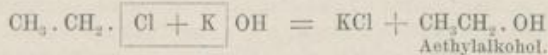
Tetrachlormethan, CCl_4 , *Carboneum tetrachloratum*, Tetrachlorkohlenstoff, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform und ist eine diesem in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Siedepunkt 77°C ., spez. Gewicht 1,599.

Ein technisches Präparat (Katharin), welches zur Extraktion von Fetten etc. aus Samen, auch als Fleckenreinigungsmittel angewendet wird, wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf erwärmten Schwefelkohlenstoff. Als Nebenprodukt entsteht Schwefelchlorid SCl_2 . Vorgang: $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2 = \text{SCl}_2 + \text{CCl}_4$.

Monochloräthan, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylum chloratum*, *Aether chloratus*, Aethylchlorid, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol erhalten:

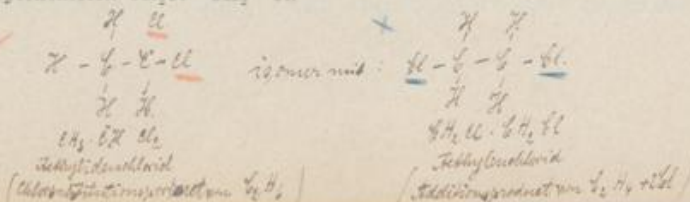


Es ist eine ätherische, bei $+11-12^\circ \text{C}$. siedende Flüssigkeit, die mit Kalilauge sich zu Aethylalkohol umsetzt:



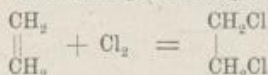
Das Aethylchlorid wird als Kälteanästhetikum, d. h. zur Erzeugung örtlicher Temperaturniedrigung durch Aufstäuben auf die Haut angewendet.

Dichlor(1)äthan (Aethidenchlorid), CH_2CHCl_2 , *Aethylidenum chloratum*, Aethylidenchlorid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan erhalten. Es bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Chloralfabrikation. Es ist eine farblose, dem Chloroform äußerlich sehr ähnliche Flüssigkeit, die wohl einmal mit diesem verwechselt werden könnte. Beide Körper unterscheiden sich durch die bei Chloroform angegebene Isonitrilreaktion. Siedepunkt 59°C ., spez. Gewicht 1,198. Wirkt anästhesierend. Isomer mit diesem Körper ist das symmetrische Dichloräthan oder Aethylenchlorid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.



*Halogenabstraktion
Produkte sind
Aethan C_2H_6*

Aethylenchlorid (Dichlor-1-2-äthan), $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, *Aethylenum chloratum*, *Liquor hollandicus*. Dieser auch unter dem Namen „Oel der holländischen vier Chemiker“ bekannte Körper entsteht durch direktes Zusammenleiten gleicher Volume trockenen Chlor- und trockenen Aethylen-gases. Unter Selbsterwärmung verbinden sich beide Gase zu einer ölartigen Flüssigkeit.



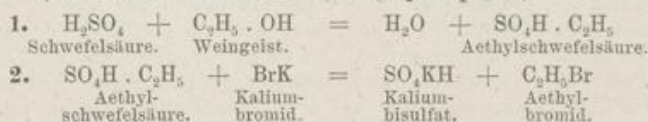
Dieselbe wird mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Calciumchlorid rektifiziert. Das Aethylenchlorid bildet eine klare, ölartige, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol, Aether und fetten Oelen mischt. Siedepunkt 85°C ., spez. Gewicht 1,247 bei 18°C .

Prüfung auf Säuren, freies Chlor wie bei Chloroform. Gibt nicht die Isonitrilreaktion!

Die weiteren Chlor-derivate des Aethans, sowie diejenigen der höheren Kohlenwasserstoffe haben für uns kein praktisches Interesse, es muß daher auf ein näheres Eingehen verzichtet werden.

Die Bromsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe werden analog den Chlor-derivaten gebildet und besitzen die analoge Zusammensetzung. Von ihnen interessiert uns nur das Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, und das dem Chloroform entsprechend zusammengesetzte Bromoform CHBr_3 .

Monobromäthan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, *Aether bromatus*, Aethylbromid, Bromäthyl, ist nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation einer Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Kaliumbromid darzustellen. (Nicht aus Alkohol und Bromphosphor!)



Die mit Hilfe von Bromphosphor dargestellten Präparate wirken giftig! Wasserklare, ätherisch riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht 1,453 bis 1,457, Siedepunkt $38-40^\circ\text{C}$., enthält etwa 1% Alkohol der besseren Haltbarkeit wegen. Ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Wird als Anästhetikum benützt.

Prüfung. 5 ccm Aethylbromid, mit 5 ccm Schwefelsäure geschüttelt, dürfen letztere binnen einer Stunde nicht färben (Phosphor- und Schwefelverbindungen, auch Fuselölderivate). — Wasser, welches mit Aethylbromid geschüttelt wurde, reagiere nicht sauer und werde durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt (Bromwasserstoff).

Tribrommethan, CHBr_3 , *Bromoform*, ist ein völliges Analogon des Chloroforms.

Darstellung. Man löst 72 Tl. Kaliumbromid in 150 Tl. Wasser, gibt 12 Tl. Aceton sowie eine Anreibung von 60 Tl. Chlorkalk (35%ig) mit genügend Wasser hinzu. Man destilliert unter Einleiten von Wasserdampf. Wenn ölige Tropfen nicht mehr übergehen, gibt man nochmals 6 Tl. Aceton und eine Anreibung von 60 Tl. Chlorkalk zu und destilliert von neuem. Dies wiederholt man noch zweimal. — Das übergegangene

Bromoform wird, wie bei Chloroform angegeben, gereinigt, d. h. man wäscht es mit Wasser, dann mit konz. Schwefelsäure, entsäuert mit Sodalösung, entwässert mit geschmolzenem Calciumchlorid und rektifiziert unter Zusatz einer kleinen Menge Mandelöl.

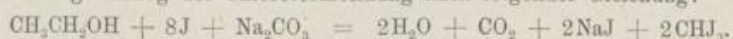
Spezifisch schwere, farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Weingeist löslich. Siedepunkt 148—150° C. Wird durch Abkühlung auf 0° fest und schmilzt dann bei +7° C. Das spez. Gewicht des absoluten Präparats ist 2,9045 bei 15° C. Da das reine Bromoform sich unter Einwirkung von Licht und Luft leicht zersetzt unter Braunfärbung, so schreibt das Arzneibuch, um diese Zersetzung zu vermeiden, ein Bromoform mit einem Gehalt von etwa 4% Weingeist vor; das spez. Gewicht dieses officinellen Bromoforms ist 2,829—2,833 bei 15° C. — Das Bromoform gibt die Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform, s. S. 311.

Prüfung. 1. Mit gleichen Raumteilen Bromoform geschütteltes Wasser soll blaues Lackmuspapier nicht sofort röten (freie Säure) und, wenn es vorsichtig auf verdünnte Silbernitratlösung geschichtet wird, eine Trübung nicht hervorrufen (Bromwasserstoff). — 2. Beim Schütteln von 2 ccm Bromoform und 2 ccm Wasser mit 0,5 ccm Jodzinkstärkelösung soll sofort weder die Stärkelösung gebläut, noch das Bromoform violett gefärbt werden (freies Brom). Beim Schütteln gleicher Mengen Bromoform und konz. Schwefelsäure in einem zuvor mit konz. Schwefelsäure gespülten Glase soll die Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht gefärbt werden (fremde Bromverbindungen, zersetzte Präparate, s. Chloroform).

Die Jodsubstitutionsprodukte entstehen im allgemeinen nach denselben Methoden wie die Chloroderivate. Doch führt die direkte Einwirkung von Jod auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe wegen der reduzierenden Eigenschaften der gebildeten Jodwasserstoffsäure nur bei Anwesenheit von Jodsäure JO_3H oder Quecksilberoxyd HgO zum Ziel. Erstere setzt sich mit Jodwasserstoffsäure zu Jod um: $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{JH} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$, letzteres bildet mit ihr unlösliches Merkurijodid HgJ_2 . Von allen Jodderivaten hat für uns nur das dem Chloroform entsprechende Jodoform CHJ_3 praktisches Interesse.

Trijodmethan, CHJ_3 , *Jodoform*, wurde 1822 entdeckt und für Jodkohlenstoff gehalten. Es entsteht bei der Einwirkung von Jod + Alkalien auf viele organische Körper, z. B. Alkohol, Aceton (!), Aldehyd, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweiß.

Darstellung. 1. Zu einer Auflösung von 2 Tl. kristallisierter Soda in 10 Tl. Wasser setzt man 1 Tl. Alkohol, erwärmt das Gemisch auf etwa 70° C. und bringt nun in kleinen Portionen nach und nach 1 Tl. Jod hinein. Nach jedesmaligem Jodzusatz wird umgeschüttelt, bis Entfärbung eingetreten ist. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit schießt das Jodoform in kleinen gelben, glänzenden Kristallen an. Die Reaktion erfolgt analog der Chloroformbildung nach folgender Gleichung:



In der Praxis aber verlaufen mehrere Reaktionen nebeneinander, es bilden sich nebenbei noch Ameisensäure, Essigsäure und Jodsäure, so daß die theoretische Ausbeute niemals erzielt wird, sondern etwa nur 20% des in Arbeit genommenen Jods

als Jodoform gewonnen werden. — Die erhaltenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier abgepresst und möglichst schnell an einem gegen Licht geschützten Orte getrocknet. Durch Einleiten von Chlor in die Mutterlauge kann man noch weitere Mengen Jodoform erhalten, indem das Chlor aus den Jodsalzen Jod in Freiheit setzt, welches nun wieder Jodoform bilden kann. Benützt man an Stelle der Soda entsprechende Mengen kohlen-sauren oder doppeltkohlen-sauren Kaliums, so kann man die Mutterlauge auch auf Kaliumjodid verarbeiten. Man konzentriert sie zu diesem Zwecke, setzt Jod bis zur bleibenden Gelbfärbung hinzu, dampft zur Trockne, glüht mit Kohle, löst das Glühprodukt in Wasser und engt die Lösung zur Kristallisation ein. Vergl. S. 67.

2. Ein sehr reines Jodoform erhält man auch durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Kaliumjodid durch den elektrischen Strom.

Das Jodoform bildet zitronengelbe, glänzende, sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche fettig anzufühlen sind und einen durchdringenden, safranartigen Geruch verbreiten. Sein spez. Gewicht ist fast 2,00. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 120° C. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie man aus seinem starken Geruche schließen muß; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter Ausscheidung von Jod. In Wasser ist es unlöslich, kann aber mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliert werden (event. eine Reinigungsmethode). Es löst sich in 50 Tl. kaltem oder etwa 10 Tl. siedendem Alkohol, auch in 5,2 Tl. Aether. Der Geruch des Jodoforms ist ein stark anhaftender. Gefäße, in denen Jodoform enthalten war, desodoriert man am besten mit alkoholischer Kalilauge. — Als Mittel, den Geruch zu verdecken, wird namentlich das Cumarin bezw. die Tonkabohne empfohlen.

Prüfung. Das Jodoform soll beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. Ein Rückstand könnte von den bei der Bereitung in Anwendung kommenden Alkalien herühren. — Mit Jodoform geschütteltes Wasser soll nach dem Filtrieren weder durch Silbernitrat (Natriumjodid), noch durch Baryumnitratlösung (Natriumkarbonat) getrübt werden.

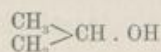
Dijodoform, C_2J_4 , als Ersatz des Jodoforms empfohlen, ist Tetraiodäthylen und wird durch Einwirkung von Jod auf Dijodacetylen C_2J_2 erhalten. Gelbe prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 192° C.

Alkohole.

Die Alkohole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen dadurch ab, daß in diesen ein oder mehrere H-Atome durch die Hydroxylgruppe —OH ersetzt sind. Je nach Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Alkohole entweder einwertig (einatomig), oder mehrwertig (mehratomig). Betrachten wir zunächst die einwertigen Alkohole, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen herleiten. — Ihre Anzahl wird nach der hier gegebenen Erklärung mindestens ebenso groß sein müssen als die der möglichen Kohlenwasserstoffe. Sie wird indessen noch bedeutend größer durch eigentümliche Isomerieverhältnisse, die sich für diese Körper ergeben.

B. 24
H. 46

Der vom Methan CH_4 sich ableitende Methylalkohol wird die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ besitzen, ebenso kann kein Zweifel sein, daß der vom Aethan CH_3-CH_3 derivierende Aethylalkohol die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ haben muß. Anders liegen die Verhältnisse schon beim nächsten Kohlenwasserstoff, bei dem Propan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Hier bieten sich uns zwei Möglichkeiten: Entweder können wir die Substitution vornehmen in einer der beiden CH_3 -Gruppen und wir erhalten dann den Körper $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, oder aber wir können ein H-Atom der CH_2 -Gruppe ersetzen und werden dann zu der Verbindung

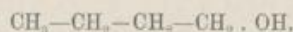


gelangen. Beide Körper sind nach unserer Erklärung Alkohole und, weil sie vom Propan sich herleiten, Propylalkohole; sie unterscheiden sich voneinander jedoch dadurch, daß der erstere durch Substituierung eines H-Atomes der CH_3 -Gruppe entstanden ist, also die Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ enthält, während bei dem anderen die Ersetzung durch die Hydroxylgruppe innerhalb einer CH_2 -Gruppe stattfand und er somit die Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ enthält.

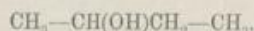
Bei dem nächsten Kohlenwasserstoff, dem Butan, komplizieren sich diese Verhältnisse noch weiter. Das Butan existiert in zwei isomeren Modifikationen als normales Butan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ und als Isobutan



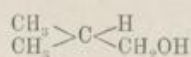
Bei dem normalen Butan befinden wir uns in der gleichen Lage wie beim Propan, wir können die Substitution in einer CH_3 -Gruppe oder in einer der beiden CH_2 -Gruppen vornehmen; wir erhalten im ersteren Falle die Verbindung



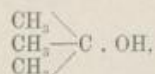
im letzteren die Verbindung



Bei der Ableitung eines Alkohols vom Isobutan gelangen wir zu vollkommen neuen Resultaten. Wir können hier die Substituierung entweder in einer CH_3 -Gruppe oder in der CH-Gruppe vornehmen und gelangen zu den Verbindungen



und



Die letztere Verbindung namentlich erregt unser Interesse deshalb, weil sie aus dem Isobutan durch Substituierung des H-Atomes der CH-Gruppe entstanden ist, mithin die Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ enthält. — Bei den höheren Kohlenwasserstoffen vergrößert sich die Zahl der möglichen isomeren Alkohole ausserordentlich: trotzdem ist es ziemlich leicht, einen Ueberblick über dieselben zu gewinnen. Wir teilen nämlich alle Alkohole ein in: primäre, sekundäre und tertiäre.

Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_3 -Gruppe durch OH; sie enthalten daher die ihnen eigentümliche Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (primär alkoholische Gruppe). *Handwritten note: Primäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH3-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die ihnen eigentümliche Gruppe -CH2.OH (primär alkoholische Gruppe).*

Sekundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH_2 -Gruppe; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe $=\text{CH}(\text{OH})$ (sekundär alkoholische Gruppe). *Handwritten note: Sekundäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes innerhalb einer CH2-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die charakteristische Gruppe =CH(OH) (sekundär alkoholische Gruppe).*

Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH-Gruppe: sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$. *Handwritten note: Tertiäre Alkohole entstehen aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung eines H-Atomes in einer CH-Gruppe durch OH; sie enthalten daher die tertiär alkoholische Gruppe ≡C.OH.*

Primäre Alkohole.
 $\text{H}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Methylalkohol.
 $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Äthylalkohol.
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 Primärer Propylalkohol.

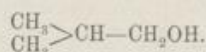
Sekundärer Alkohol.
 $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{OH}$
 Sekundärer
 oder Isopropylalkohol.

Tertiärer Alkohol.
 $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{OH}$
 Tertiärer Butylalkohol.

Indessen wäre es trotz dieser Einteilung oft nicht möglich, verschiedene isomere Alkohole scharf auseinanderzuhalten. So existieren beispielsweise 2 primäre Butylalkohole von den Formeln



und



Um diese Isomerien zum Ausdruck zu bringen, leitet man alle einwertigen Alkohole vom Methylalkohol oder Karbinol CH_3OH ab. Man könnte danach die erstere Verbindung als Normalpropylkarbinol bezeichnen, weil sie Karbinol ist, in welchem ein H-Atom durch den normalen Propylrest $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ersetzt wurde. Den zweiten Körper benennt man nach dem gleichen Prinzip als Isopropylkarbinol; alle vier Butylalkohole würden danach in folgender Weise auseinanderzuhalten sein:

1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
 Normaler Butylalkohol oder
 normaler Propylkarbinol.

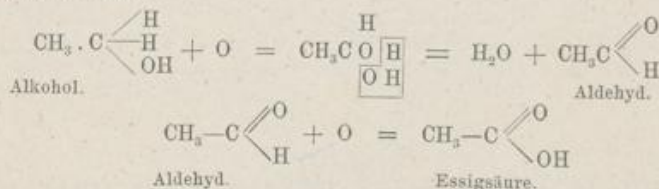
2. $\text{CH}_3 > \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 Isopropylkarbinol.

3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2 > \text{CH} \cdot \text{OH}$
 Methyläthylkarbinol.

4. $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{OH}$
 Trimethylkarbinol.

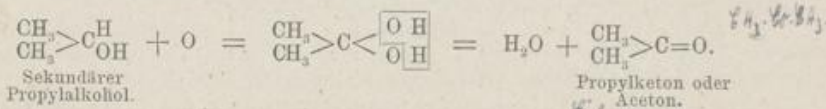
Große Verschiedenheit zeigen primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Den Vorgang der Oxydation können wir uns so vorstellen, daß bei dieser Reaktion die in den alkoholischen Gruppen noch vorhandenen H-Atome nacheinander in OH-Gruppen verwandelt werden. — Sind infolge der Oxydation zwei oder mehrere OH-Gruppen an dem nämlichen C-Atom vorhanden, so tritt Abspaltung von Wasser ein.

Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation zunächst in Aldehyde, dann in Säuren über.



Den Aldehyden ist die einwertige Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ den Säuren die einwertige Karboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$ eigentümlich.

Die sekundären Alkohole werden bei der Oxydation in Ketone umgewandelt, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül



Die Ketone enthalten die charakteristische, zweiwertige Ketongruppe $=\text{C}=\text{O}$. Die tertiären Alkohole werden, weil in ihren alkoholischen Gruppen keine

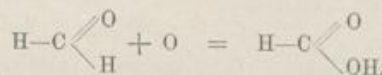
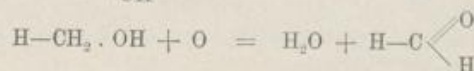
Er findet sich ferner in den flüssigen Produkten der trockenen Destillation des Holzes, dem sog. Holzessig (s. Essigsäure).

Gewinnung. Der rohe Holzessig, welcher neben Wasser namentlich Essigsäure, Methylalkohol und Aceton enthält, wird mit Aetzkalk neutralisiert und hierauf der Destillation unterworfen. Der essigsaure Kalk bleibt zurück, während Aceton und Methylalkohol übergehen. Das Destillat wird durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk entwässert und hierauf mit geschmolzenem Calciumchlorid versetzt. Mit diesem geht der Methylalkohol, nicht aber das Aceton, eine kristallisierende Verbindung ein. Dieselbe wird gesammelt, durch Pressen vom anhaftenden Aceton befreit und dann durch Destillation mit Wasser zersetzt, wobei reiner wässriger Methylalkohol übergeht, welcher durch wiederholte Destillation mit Aetzkalk ziemlich wasserfrei erhalten wird.

Der Methylalkohol ist eine farblose, dem gewöhnlichen Alkohol in allen Eigenschaften sehr ähnliche Flüssigkeit. Sein spez. Gewicht ist 0,814 bei + 4° C., sein Siedepunkt liegt bei 66° C. Er ist mit Wasser, Alkohol, Aether in jedem Verhältnis mischbar. Entzündet, verbrennt er mit schwach leuchtender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft gemengt explosive Gemenge.

Mit wasserfreiem Calciumchlorid vereinigt er sich zu der kristallisierenden Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4[\text{CH}_3 \cdot \text{OH}]$, aus welcher er durch Wasser wieder abgeschieden wird. Er gibt nicht die Jodoformreaktion.

Bei der Oxydation geht er zunächst in Formaldehyd $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ und dann in Ameisensäure $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ über.

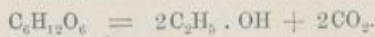


Technische Verwendung findet der Methylalkohol zur Darstellung chemischer Präparate, z. B. von Methylchlorid CH_3Cl für Teerfarbenfabriken. Ferner benützt man ihn, da sein Auflösungsvermögen bedeutender ist als das des gewöhnlichen Alkohols, vielfach zur Darstellung von Lacken, Firnissen und Polituren.

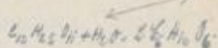
Aethylalkohol (Aethanol), $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, Weingeist, *Spiritus, Alkohol*, ist in der Natur fertig gebildet noch nicht aufgefunden worden; er entsteht bei der sog. geistigen Gärung aus Zucker oder Stärke und ist deshalb der wesentliche Bestandteil unserer gegorenen Getränke, wie Wein, Bier, Schnaps, Met, Rum, Arrak, Kognak, Kumys, Kefir. — Die Produktion des Alkohols geschieht in eigenen, unter dem Namen „Brennereien“ bekannten Fabriken. Zur Verarbeitung kann jedes Zucker oder Stärke enthaltende Material herangezogen werden. Bei uns kommt jedoch eigentlich nur in Frage die Gewinnung aus Kartoffeln.

Gewinnung. Kartoffeln werden gewaschen, gekocht, zerkleinert und mit Wasser zu einem Brei angemengt. Letzterer wird bei etwa 50–60° C. mit ungefähr

5% gekeimter Gerste versetzt. „eingemaischt“ und dieser Einwirkung etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Die gekeimte Gerste enthält ein noch nicht genau erforschtes, Diastase genanntes Ferment, welches die Eigenschaft hat, Stärke in gärungsfähigen Zucker zu spalten. Ist dieser Vorgang beendet, so setzt man der „Maische“ Hefe zu und läßt die Gärung bei etwa 15–20° C. verlaufen. Die Hefe besteht aus etwa 0,01 mm langen, kettenförmig aneinander gereihten Zellen des Pilzes *Saccharomyces cerevisiae* (Familie der Blastomyzeten oder Sproßpilze), die sich durch Knospung fortpflanzen. Sie hat die Eigenschaft, gärungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure zu spalten, z. B.



Zucker. (Bierste)



Die als Nebenprodukt auftretende Kohlensäure wird vielfach zur Darstellung von Bleiweiß und technischem Natriumbikarbonat benützt. Ist der Gärungsprozeß beendet, was man am Aufhören der Kohlensäureentwicklung in den Gärbottichen erkennt, so wird die „weingare Maische“ der Destillation aus eigentümlich konstruierten, Dephlegmatoren genannten Apparaten unterworfen. Dieselben sind im wesentlichen nichts anderes als Destillierapparate mit sehr hohem Helm. Durch Anwendung derselben erzielt man, daß hauptsächlich Alkoholdämpfe übergehen, während die leichter kondensierbaren Wasserdämpfe beim Aufsteigen in dem hohen Helm zu Wasser kondensiert werden, welches wieder in die Blase zurückfließt. Mit guten Apparaten kann direkt ein Alkohol von 90–94% erhalten werden. In der Blase bleibt die Schlempe oder das Phlegma zurück, welches meist als Viehfutter verwendet wird.

Der so erhaltene Rohspiritus ist aber, von seinem Wassergehalt abgesehen, noch nicht rein; er enthält noch die bei der Gärung durch besondere Pilzarten gleichzeitig gebildeten Fuselöle — Gemenge von Homologen des Aethylalkohols, namentlich Amylalkohol. — Um diese zu entfernen, wird er durch Kohlefilter gepresst und hierauf einer nochmaligen sorgfältigen Rektifikation unterzogen. — Die zuerst übergehenden Anteile, der „Vorlauf“, enthalten etwas Aldehyd, welcher sich durch den auf der Kohle verdichteten Sauerstoff gebildet hatte. Die mittleren Anteile kommen als Sprit oder rektifizierter Weingeist in den Handel, die letzten Partien (der Nachlauf) enthalten die schwerer flüchtigen Fuselöle. Aus dem rektifizierten Alkohol wird fast wasserfreier Alkohol absolutus von 99–99,5% Gehalt durch Destillation über frisch gebranntem Kalk, oder geglühter Pottasche, oder entwässertem Kupfervitriol gewonnen. Ganz wasserfrei ist der Alkohol schwer zu bekommen und seiner wasseranziehenden Eigenschaften wegen noch schwerer zu erhalten.

Der wasserfreie Alkohol bildet eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach weingeistigem Geruche. Mit Wasser, Aether, Chloroform, Glyzerin und vielen anderen Substanzen ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim Mischen mit Wasser tritt Erwärmung und Kontraktion, d. h. Volumverminderung ein. 58 Vol. Alkohol und 54 Vol. Wasser geben beim Mischen nur 108 Vol. verdünnten Alkohol. — Der Siedepunkt liegt bei 78,5° C, das spez. Gewicht ist bei 20° C. = 0,789. Durch Einwirkung großer Kälte (–100° C.) wird der Alkohol dickflüssig. Durch Abkühlung in verdunstender flüssiger Luft kann er in Form großer, dem Kandiszucker ähnlicher Kristalle erhalten werden.

in der
Maltose
Maltose geht
auf
in
Maltose

Pharmazeutisch wichtig ist die Eigenschaft des Alkohols, eine große Anzahl von Substanzen in Lösung zu bringen. Man benützt ihn daher zur Darstellung von Tinkturen, zur Auflösung von Harzen und einer Reihe chemischer Substanzen, z. B. Jod, Salizylsäure, Benzoessäure, Kampfer u. a. m. Auf seine Eigenschaft, Wasser begierig aufzunehmen, gründet sich seine Verwendung zu Konservierungszwecken (z. B. für anatomische Präparate). Er wirkt dadurch konservierend, daß er den Geweben Wasser entzieht und auf diese Weise Fäulnis unmöglich macht. Aus demselben Grunde ist er für niedere Organismen ein Gift. — Alkohol ist brennbar, die Flamme ist wenig leuchtend, erzeugt aber hohe Hitze. Alkoholdämpfe geben mit Luft explosive Gemenge (Spiritusmotoren!), weswegen beim Hantieren mit Alkohol Vorsicht anzuempfehlen ist.

Was hier vom wasserfreien Alkohol gesagt ist, gilt mehr oder minder auch von den im Handel vorkommenden Alkoholsorten, welche zwischen 4 und 20% Wasser enthalten. Solche wäßrige Alkohole nennt man in der Praxis Alkohol und Weingeist, während der absolute Alkohol ein seltener benütztes Präparat ist.

Der Wert einer alkoholischen Flüssigkeit richtet sich nach ihrem Gehalt an absolutem Alkohol. Derselbe wird in der Praxis durch sog. Alkoholometer festgestellt. Diese sind gläserne Spindeln, welche auf Ermittlung des spez. Gewichtes basiert sind, an Stelle der Angabe des spez. Gewichtes direkt den Prozentgehalt anzeigen. Am gebräuchlichsten sind gegenwärtig zwei Instrumente: 1. Alkoholometer nach *Richter*. Die Grade geben an, wieviel Gewichtsprocente an absolutem Alkohol enthalten sind. 2. Alkoholometer nach *Tralles* geben das gleiche in Volumprozenten an.

Das Arzneibuch hat Alkohol mit verschiedenem Wassergehalt als Alkohol absolutus, Spiritus und Spiritus dilutus aufgenommen.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol, wird hergestellt, indem man 96%igen Alkohol des Handels mit frisch gebranntem Kalk digeriert und alsdann destilliert. Bei der ganzen Operation ist die Anziehung von Wasser durch Verschlüsse von Aetzkalk, Calciumchlorid oder Natronkalk zu verhindern.

Farblose Flüssigkeit, Siedep. 78,5°, spez. Gewicht 0,796—0,800, entsprechend einem Gehalt von 99,7—99,4 Volumprozent oder 99,6—99,0 Gewichtsprozent. — Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften ist der absolute Alkohol in kleineren, völlig trockenen Gefäßen, welche mit guten Korken verschlossen sind, aufzubewahren. Die Prüfung ergibt sich aus den unter Spiritus angegebenen Daten.

Spiritus, Weingeist, ist ein farbloser, klarer, möglichst fuselreicher Alkohol von 90—91,2 Volumprozenten oder 85,6—87,2 Gewichtsprozenten. Sein spez. Gewicht ist = 0,830—0,834.

Prüfung. Er soll mit Wasser in jedem Verhältnis klar mischbar sein. Eine Trübung könnte durch aus den Lagerfässern herrührende Extraktivstoffe verursacht werden. — Werden 10 ccm Spiritus mit 0,2 ccm Kalilauge bis auf etwa 1 ccm verdampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, so soll kein Geruch nach Fuselöl auftreten (*Göbels* Reaktion auf Fuselöl). — 10 ccm Weingeist sollen sich, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, selbst beim Erwärmen

weder trüben noch färben (reduzierende Verunreinigungen namentlich Aldehyde). — Wird auf 5 ccm konzentrierte reine Schwefelsäure ein gleiches Volumen Alkohol vorsichtig geschichtet, so darf die Berührungszone keine rote Färbung zeigen, widrigenfalls Melassespiritus vorliegt. Derselbe charakterisiert sich außerdem durch üblen Geruch und ist unter allen Umständen für den Arzneigebrauch zu verwerfen. — Werden 10 ccm Spiritus mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die rote Färbung vor Ablauf von 20 Minuten nicht in Gelb übergehen (Aldehyde). — Durch Schwefelwasserstoffwasser darf der Spiritus nicht gefärbt werden, widrigenfalls er Metalle, namentlich Kupfer, enthält; eine auf Zusatz von Ammoniak entstehende Trübung könnte Gerbsäure anzeigen. — Endlich soll der Spiritus beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; ein solcher könnte andeuten, daß das vorliegende Präparat bereits zu technischen Zwecken gedient hatte.

Spiritus dilutus wird durch Mischen von 7 Tl. Spiritus mit 3 Tl. destilliertem Wasser dargestellt. Sein spez. Gewicht ist = 0,892—0,896, was einem Gehalte von 68—69 Volumprozenten oder 60—61 Gewichtsprozenten entspricht.

In chemischer Hinsicht zeigt der Aethylalkohol (Weingeist) alle Eigenschaften eines primären Alkohols. Durch Oxydation geht er zunächst über in den zugehörigen Aldehyd, Acetaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, bei weiterer Oxydation wird er in Essigsäure $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ verwandelt.

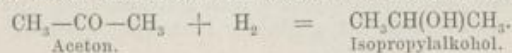
Reaktion auf Alkohol. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird destilliert und das Destillat mit kleinen Mengen Jod und Natriumkarbonat schwach erwärmt. Ist Alkohol zugegen, so tritt Jodoformbildung ein.

Während die Fuselöle des Kartoffelspiritus wegen ihres üblen Geruches und ihrer unangenehmen Wirkung auf das Gehirn (Kopfschmerzen, Kater) sehr unerwünschte Nebenprodukte darstellen, verleihen die bei der Gärung anderer stärke- oder zuckerhaltigen Materialien auftretenden Fuselöle den Produkten bisweilen einen angenehmen Charakter und hohen Wert. So verdanken z. B. *Kornbranntwein* (aus Korn), *Kognak* (durch Destillation von Wein), *Arrak* (aus Reis und den Früchten der Arekapalme), *Rum* (aus der Melasse des Zuckerröhrens) ihre geschätzten Buketts eigentümlichen, bei ihrer Darstellung auftretenden Fuselölen.

Propylalkohole (Propanole), $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$.

1. Der normale Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ entsteht bei der Gärung der Zuckerarten und der Weintrester und kann aus den betreffenden Fuselölen durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden. Er bildet eine angenehm riechende, dem gewöhnlichen Alkohol ähnliche Flüssigkeit, die bei 97° C. siedet. Spezifisches Gewicht = 0,813 bei 13° C. Er ist in Wasser leicht löslich, kann aber aus diesen Lösungen durch Salze, z. B. Calciumchlorid, abgeschieden werden (Unterschied vom Aethylalkohol). Bei der Oxydation liefert er zunächst Propionaldehyd $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHO}$ und schließlich Propionsäure $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

2. Der Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$, oder sekundäre Propylalkohol entsteht vorteilhaft durch Reduktion von Aceton mit naszierendem Wasserstoff.



Er ist dem normalen Propylalkohol in seinen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch seinen Siedepunkt (85° C.). — Bei der Oxydation geht er in das zugehörige Keton, nämlich in Aceton über.



Butylalkohole (Butanole), $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$.

Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur zwei praktische Wichtigkeit: der normale Butylalkohol und der Isopropylkarbinol.

Essenz

Der normale Butylalkohol, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$, entsteht durch Reduktion von Buttersäure mit naszierendem Wasserstoff. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 117°C . siedet. Er löst sich in 12 Volumen Wasser mittlerer Temperatur auf, wird aber durch Salze aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Bei der Oxydation geht er zuerst in Butyraldehyd, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$, und dann in Buttersäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, über.

*prim. Isobutyl-
alkohol*

Der Isopropylkarbinol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH—CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$ kommt im Fuselöl des Kartoffelspiritus vor und kann durch fraktionierte Destillation aus diesem erhalten werden. Er bildet eine fuselig riechende Flüssigkeit, die bei $108\text{—}109^\circ\text{C}$. siedet. In wägriger Lösung verhält er sich wie der vorige. Bei der Oxydation liefert er zunächst Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CHO}$, dann Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CO}_2\text{H}$.

Amylalkohole (Pentanole), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{—OH}$.

Von den 8 möglichen isomeren Amylalkoholen haben für uns nur zwei praktische Wichtigkeit und zwar:

1. *primärer Amylalkohol* Isobutylkarbinol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 > \text{CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \end{matrix}$, oder Gärungs-

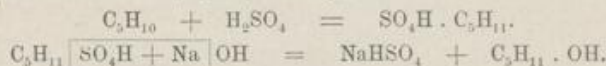
amylalkohol, bildet den Hauptbestandteil des Fuselöles der Kartoffeln und wird aus diesem durch fraktionierte Destillation gewonnen. Er ist eine wasserhelle, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 130°C . siedet. Die Dämpfe besitzen einen aromatischen, stark zum Husten reizenden Geruch. Eingeatmet wirken sie giftig, erzeugen Kopfschmerz und Schwindel.

Bei der Oxydation entsteht zuerst Isovaleraldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CHO}$, sodann Isovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{=CH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$.

Der Gärungsamylalkohol findet keine arzneiliche Verwendung. Er dient dagegen zur Darstellung der officinellen (Iso-)Valeriansäure und des Amylnitrits; in der Analyse benützt man ihn als Lösungsmittel, namentlich beim Nachweis des Morphins. — Gegen kleine Tiere erweist er sich als ein tödlich wirkendes Gift; man benützt ihn daher vielfach zum Vertilgen von Ungeziefer, z. B. von Blattläusen.

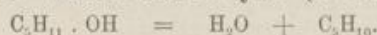
2. Amylenhydrat, *Amylenum hydratum*, $(\text{CH}_3)_2\text{—C}_2\text{H}_5\text{—C—OH}$, tertiärer Amylalkohol, Dimethyläthylkarbinol.

Zur Darstellung wird Amylen C_5H_{10} (s. S. 306) durch Einwirkung von Schwefelsäure in Amylschwefelsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{H}$ übergeführt:



Durch Destillation mit Natronlauge erhält man Natriumsulfat und tertiären Amylalkohol, der zur Entwässerung mit geglühter Pottasche behandelt und alsdann destilliert wird.

Farblose, kampferartig riechende Flüssigkeit, spez. Gewicht 0,815 bis 0,820, siedet bei $99\text{—}103^\circ\text{C}$. Löslich in 8 Tl. Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und fetten Oelen. Erstarrt bei $-12,5^\circ\text{C}$. zu Kristallen. Zerfällt durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Wasser und Amylen (d. i. Pental).



Prüfung. Ein in 8 Tl. Wasser nicht klar lösliches Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe (Amylen). Der Siedepunkt wird durch Wassergehalt erniedrigt, durch Gegenwart von Gärungsamylalkohol erhöht. — 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung vor 10 Minuten nicht entfärben (Gärungsamylalkohol, Aldehyde). Dieselbe 5%ige Lösung, mit Silbernitrat und etwas Ammoniak 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darf keine Reduktion zeigen (Aldehyde).

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die höheren Alkohole dieser Reihe sind zum Teil noch recht wenig untersucht; es mögen hier noch Erwähnung finden die folgenden pharmazeutisch wichtigen:

Normaler Oktylalkohol, $C_8H_{17}.OH$, kommt als Essigsäureester vor im ätherischen Oel von *Heracleum Sphondylium*, und als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum*.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{33}.OH$, kommt als Palmitinsäurecetyllester im Walrat vor und kann aus diesem durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnen werden. Er bildet eine weiße, feste Masse, die bei 55° C. schmilzt und unzersetzt destilliert werden kann.

Cerylalkohol, $C_{27}H_{55}.OH$, bildet als Cerotinsäureceryllester das chinesische Wachs und kann aus dem letzteren durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen werden. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 79° C. schmelzen.

Melissylalkohol, $C_{30}H_{61}.OH$, ist als Palmitinsäuremelissylester im Bienenwachs ($\mu\epsilon\lambda\iota\sigma\sigma\alpha$ Biene) enthalten und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat dargestellt. Er bildet weiße, kristallinische Massen, die bei 88° C. schmelzen.

Ungesättigte Alkohole. *f. 75 Bimble*

Sie können von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen in gleicher Weise abgeleitet werden wie die vorhergehenden Alkohole von den Grenzkohlenwasserstoffen. Praktisches Interesse für uns hat nur der Allylalkohol $CH_2=CH-CH_2-OH$. *ähnlich bei n. v. Propylen $CH_2=CH-CH_3$, und 1 Molekul des CH_2 springt auf 1 M. auf*

Allylalkohol (Propenol), $C_3H_5.OH$ oder $CH_2=CH-CH_2-OH$.

Ein Gemenge von 4 Tl. Glycerin und 1 Tl. Oxalsäure wird anfangs langsam, dann schnell erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung destilliert Allylalkohol über, der durch mehrfache Rektifikation rein erhalten wird (s. Glycerin).

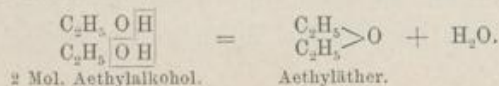
Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend (wie Senföl) riechende Flüssigkeit, die bei 96–97° C. siedet. Beim Behandeln mit Jodwasserstoff gibt er Allyljodid.



welches zur Darstellung des künstlichen Senföles benutzt wird. — Bei der Oxydation gibt er zuerst den zugehörigen Aldehyd, „das Akrolein“, $CH_2=CH.CHO$, bei weiterer Oxydation Akrylsäure $CH_2=CH-CO_2H$.

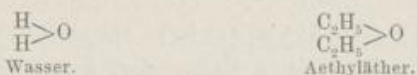
Aether. *Abspaltung der Alkohole*

Treten zwei Moleküle eines Alkohols unter Abspaltung eines Moleküles Wasser zusammen, so erhalten wir einen Aether.

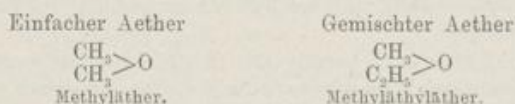


H. 146
(st. 11/12)
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
CH₂ CH₂ OH
B. 38.
H. 68.
Arnold 344
368

Man kann die Aether nach dieser Bildungsweise daher betrachten als die extramolekularen Anhydride der Alkohole. Außerdem sieht man sie nach ihrer Zusammensetzung noch an als die Oxyde der Radikale, oder als Wasser, in welchem beide H-Atome durch organische Radikale ersetzt sind.

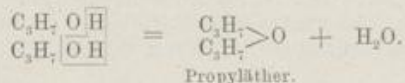


Sind beide Radikale identisch, d. h. beide Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Reste, so ist der Aether ein einfacher, sind dieselben jedoch voneinander verschieden, so heißt er ein gemischter.

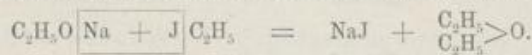


Allgemeine Bildungsweisen.

1. Aus den Alkoholen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Zinkchlorid, Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid.



2. Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumalkoholate (S. 308).



3. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Alkyljodide. *(Alkyljodide u. Alkohole)*



4. Durch Erhitzen der Aetherschwefelsäuren mit Alkoholen.



Alle Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nur wenig lösliche, brennbare Körper. Ihr Siedepunkt liegt bedeutend niedriger als derjenige der betreffenden Alkohole. Durch geeignete Behandlung, schon beim Kochen mit Wasser, leichter noch beim Kochen mit wässriger Kalilauge, zerfallen sie unter Wasseraufnahme wieder in Alkohole.

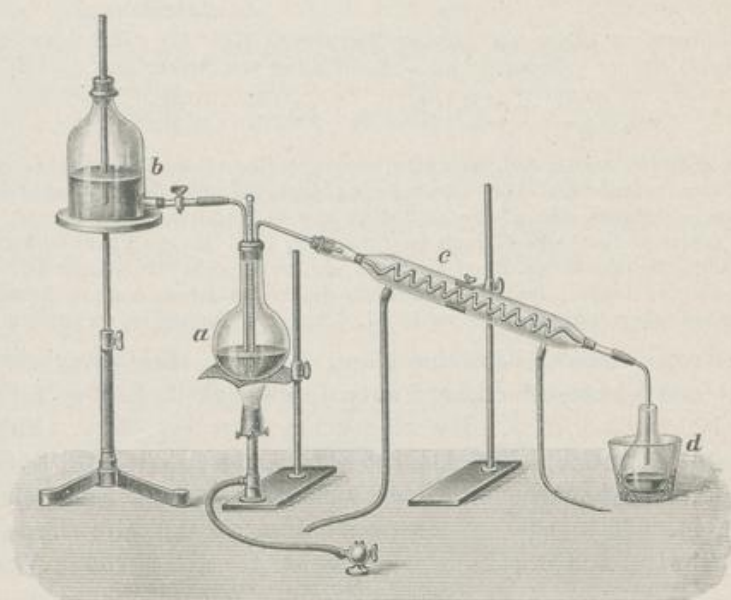


Dieser Prozeß, durch den ein Aether wieder in Alkohol verwandelt wird, wird Verseifung genannt und spielt in der praktischen Chemie eine wichtige Rolle.

Methyläther (Methanoxyethan), $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{O}$, wird durch Destillation von Methylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und bildet ein ätherisch riechendes Gas, welches sich bei -20°C . zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Aethyläther (Aethanoxyäthan), $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$, *Aether (sulfuricus)*, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen. Früher hielt man diese Verbindung, weil zu ihrer Darstellung Schwefelsäure benützt wurde, für ein Derivat des

Fig. 29.



Schwefels und nannte sie deshalb „Schwefeläther“. Seitdem das Irrige dieser Anschauung erkannt wurde, ist im wissenschaftlichen Verkehr dieser Name verschwunden; im Laienpublikum dagegen hat er sich noch erhalten.

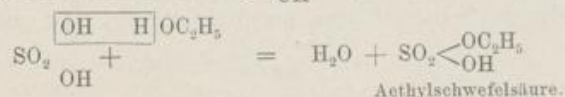
Darstellung (Fig. 29). Eine Mischung von 9 Th. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol von etwa 90% wird in einem Kolben a, in welchen ein Thermometer eingesetzt ist, allmählich erhitzt. Sobald die Temperatur des Gemisches auf 140°C . gestiegen ist, läßt man aus einem höher gelegenen Gefäß b einen langsamen Strom Alkohol zufließen und reguliert den Zufluß so, daß die Temperatur zwischen 140 und 145°C . bleibt. — In dem Maße, wie Alkohol zufließt, findet Bildung von Aether statt, welcher mit dem zugleich entstehenden Wasser entweicht, in dem Liebig'schen Kühler c verdichtet wird und sich in der Vorlage d sammelt. — In der Technik werden an Stelle der gläsernen Gefäße zweckmäßig konstruierte von Kupfer und namentlich auch von Blei benützt.

Das übergegangene Destillat enthält neben Aether und Wasser noch unveränderten Alkohol, und falls die Temperatur über 145°C . hinausgegangen war, schwefelige Säure, welche durch Zersetzung der Schwefelsäure entstand. Zur Reinigung

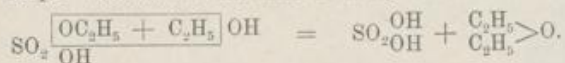
schüttelt man das Destillat zunächst mit einer kleinen Menge dünner Sodalösung durch, welche zugleich die schweflige Säure und den größten Teil des Alkohols beseitigt. Die sich abscheidende Aetherschicht wird von der wässrigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt, nochmals mit geringen Mengen destillierten Wassers gewaschen, hierauf abgehoben, durch Schütteln mit trockenem Calciumchlorid entwässert und schließlich aus dem Wasserbade rektifiziert.

Ueber die Vorgänge bei der Aetherbildung waren die Ansichten früher geteilt. Gegenwärtig jedoch hat die 1852 von *Williamson* aufgestellte Theorie fast allgemeine Gültigkeit erlangt. Die Grundgedanken derselben sind nachstehende:

Beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäure bildet sich der saure Ester derselben, die Aethylschwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{matrix}$ (s. S. 317 u. 324).



Läßt man zu dieser bei höherer Temperatur (140° C.) Alkohol zufließen, so wirken beide Körper aufeinander ein unter Bildung von Aether und Schwefelsäure



Der gebildete Aether destilliert über, die regenerierte Schwefelsäure aber verbindet sich mit dem zufließenden Alkohol wieder zu Aethylschwefelsäure, welche mit einer neuen Menge Alkohol sich wieder zu Aether und Schwefelsäure umsetzt.

So schreitet die Aetherbildung kontinuierlich fort, bis die Schwefelsäure durch das gebildete Wasser so verdünnt ist, daß sie nicht mehr im stande ist, Aethylschwefelsäure zu bilden; dann hört natürlich die Aetherbildung auf. — Immerhin ist 1 Th. Schwefelsäure im stande, etwa 10 Th. Alkohol in Aether zu verwandeln.

Der reine Aether bildet eine klare, farblose, leichtbewegliche, sehr flüchtige und leichtentzündliche, neutrale Flüssigkeit. Sein spez. Gewicht ist bei 17,5° C. = 0,7185. Der Siedepunkt liegt bei 35° C. Entzündet verbrennt der Aether mit hellleuchtender Flamme; seine Dämpfe sind spezifisch schwerer wie Luft und äußerst leicht und auf große Entfernung entzündlich; mit Luft gemengt bilden sie explosive Gemenge, es ist also bei dem Umgehen mit Aether die allergrößte Vorsicht geboten. — Interessant ist das Verhalten des Aethers Wasser gegenüber. Einerseits nämlich lösen 10 Vol. Wasser = 1 Vol. Aether, andererseits aber nehmen 36 Vol. Aether = 1 Vol. Wasser auf. Für eine große Reihe von Körpern erweist sich der Aether als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. So löst er z. B. Fette und Oele, Harze, Alkaloide. Eine alkoholisch-ätherische Lösung der Schießbaumwolle ist das in der Pharmazie und Photographie viel gebrauchte Kollodium.

Das Arzneibuch hat als „Aether“ den reinen Aethyläther aufgenommen, während frühere Pharmakopöen einen Alkohol und Wasser enthaltenden Aether vom spez. Gewicht 0,723 rezipiert hatten.

Prüfung. Das spez. Gewicht sei bei 15° C. = 0,720, der Siedepunkt liege bei 35° C. Ein mit Aether befeuchtetes Stück Fließpapier soll nach dem Verdunsten des Aethers keinen Geruch zeigen. Derselbe könnte von fuseligen oder aldehydartigen Körpern herrühren. Der nach freiwilliger Verdunstung von 5 ccm Aether in einem Glasschälchen hinterbleibende feuchte Beschlag soll blaues Lackmuspapier nicht röten. Eine saure Reaktion könnte herrühren von Schwefelsäure oder von Essigsäure.

Erstere könnte aus schwefliger Säure, von der Darstellung herrührend, entstanden sein, letztere durch Einwirkung der Luft auf den Aether bei mangelhafter Aufbewahrung sich gebildet haben. — Kaliumhydroxyd, mit Aether übergossen, darf innerhalb einer halben Stunde, bei Lichtabschluß stehen gelassen, sich nicht gelblich färben (Aldehyde, durch Bildung von Aldehydharz). — 10 ccm Aether, mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem völlig gefüllten, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen bei Lichtabschluß innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen (Gelbfärbung, von ausgeschiedenem Jod herrührend, würde Wasserstoffsperoxyd anzeigen).

Aether pro narcosi, Narkoseäther. Ein aus reinem, fuselfreiem Alkohol und reiner Schwefelsäure mit besonderer Sorgfalt dargestellter Aether, der zu Narkosezwecken verwendet wird. Die Prüfung erfolgt wie unter Aether angegeben ist, nur ist sie verschärft dadurch, daß größere Substanzmengen zur Prüfung verwendet werden, und daß die Beobachtungsdauer verlängert wird. Aufbewahrung. In gut verschlossenen, braunen Flaschen von 150 ccm Fassungsraum, vor Licht geschützt.

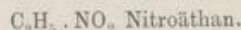
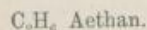
Die Aufbewahrung des Aethers geschieht entweder in starken Flaschen oder in Blechgefäßen, am besten im Keller vor Licht geschützt. Man mache es sich zur Regel, niemals bei Lichte Aether abzufüllen, und falls dies nicht zu umgehen ist, befehle man sich der allergrößten Vorsicht. Ferner fülle man Gefäße mit Aether niemals mehr als zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhaltes an, da schon geringe Temperaturerhöhungen einen bedeutenden Druck in den Gefäßen erzeugen, der unter Umständen zu deren Zerkümmerung führen kann.

Unter dem Einfluß von Licht und Luft bilden sich in ursprünglich reinem Aether verunreinigende Substanzen, welche zum Teil explosiv sind, nämlich: Aethylperoxyd, Wasserstoffsperoxyd und Vinylalkohol.

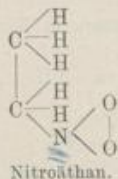
Von den höheren Homologen des Aethyläthers besitzt keiner praktisches Interesse für uns, weshalb wir auf ein näheres Eingehen verzichten wollen.

Nitroderivate.

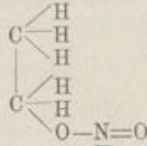
Unter Nitrokörpern verstehen wir Verbindungen, welche entstanden sind aus Kohlenwasserstoffen durch Ersetzung von H-Atomen durch die einwertige Nitrogruppe NO_2 , z. B.



Isomer mit den Nitroverbindungen, also von gleicher empirischer Zusammensetzung, sind die entsprechenden Ester der salpetrigen Säure. Beide Körperklassen unterscheiden sich theoretisch dadurch, daß in den Nitroderivaten der Stickstoff direkt am Kohlenstoff steht, während in den isomeren Salpetrigsäureestern die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt wird.



Nitroäthan.

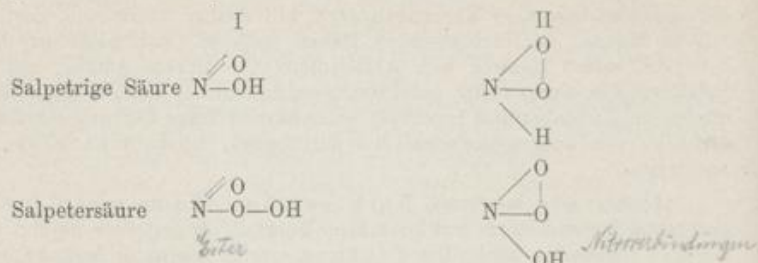


Salpetrigsäureäthylester.

Bedingt werden diese Verhältnisse dadurch, daß die Salpetersäure und die sal-

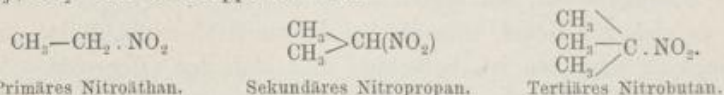
H. 82.

petrige Säure wahrscheinlich selbst in zwei isomeren Modifikationen vorkommen, deren Zusammensetzung man sich in entsprechender Weise verdeutlichen kann:

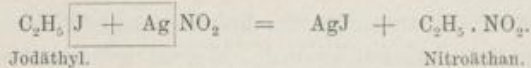


Von den unter I angeführten Säuren lassen sich die Ester der salpetrigen und Salpetersäure ableiten, von den unter II die Nitroverbindungen.

Aehnlich wie bei den Alkoholen unterscheiden wir auch bei den Nitrokörpern primäre, sekundäre und tertiäre, je nachdem die Substitution durch den Nitrorest in einer CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe stattfand.



Darstellung. Durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe ist die Darstellung der Nitroderivate der Fettreihe nicht möglich, — dagegen werden die Nitrokörper der aromatischen Reihe auf diese Weise dargestellt —, indessen gelingt die Bildung der ersteren auf einem Umwege, nämlich durch Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodide, z. B.



Bemerkenswert ist es, daß nur das Silbernitrit Nitroprodukte gibt, daß bei Einwirkung von Kaliumnitrit Salpetersäureester gebildet werden, eine Tatsache, welche die Annahme zweier isomerer Modifikationen der salpetrigen Säure zu stützen geeignet ist.

Die gegenwärtig bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe sind meist Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Wie alle Nitroverbindungen neigen sie beim raschen Erhitzen zum Zerfall unter Explosion. Chemisch charakterisieren sie sich dadurch, daß sie durch Kalilauge nicht zersetzt („verseift“) werden, ferner dadurch, daß die Nitrogruppe durch naszierenden Wasserstoff in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt wird: sie gehen durch Reduktion in Amine über:



Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, ist eine angenehm riechende, bei 101° siedende Flüssigkeit.

Nitroäthan, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, dem vorigen sehr ähnlich. Siedepunkt $113-114^\circ \text{C}$.

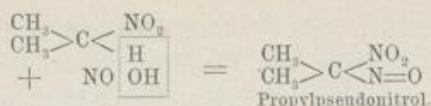
Unterschieden werden können die primären, sekundären und tertiären Nitrokörper durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure.

1. Primäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure in Nitrolsäuren umgewandelt:



Dieselben sind an sich farblos; ihre Alkalisalze dagegen sind dunkelrot gefärbt.

2. Sekundäre Nitrokörper geben mit salpetriger Säure Pseudonitrole.



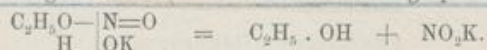
Die Pseudonitrole sind in festem Zustande farblos; ihre (alkoholischen oder ätherischen) Lösungen dagegen sind intensiv blau gefärbt.

3. Tertiäre Nitrokörper werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Diese Reaktionen sind nicht bloß für die Unterscheidung der Nitrokörper wichtig, sie dienen vielmehr auch dazu, die Natur eines vorliegenden Alkohols festzustellen. Man verwandelt denselben in das Jodid, stellt aus diesem durch Silbernitrit einen Nitrokörper dar und läßt auf diesen salpetrige Säure einwirken. Auf diese Weise lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole scharf voneinander unterscheiden.

Von besonderer Wichtigkeit sind ferner gute Unterscheidungsreaktionen zwischen den Nitrokörpern und den ihnen isomeren Salpetersäureestern.

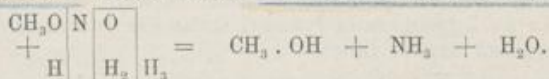
1. Durch Kalihydrat werden Nitrokörper nicht verändert. Salpetersäureester werden durch dies Reagens in Alkohol und Kaliumnitrit gespalten.



2. Naszierender Wasserstoff führt Nitrokörper in Amine über:



Salpetersäureester werden hierbei in Ammoniak und Alkohol umgewandelt.

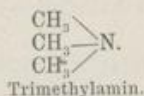


Zu bemerken wäre noch, daß eine Anzahl von Salpetersäureestern, welche von bedeutender praktischer Wichtigkeit sind, fälschlich mit dem Namen von Nitroverbindungen belegt werden, z. B. Nitroglycerin, Nitrozellulose, Nitromannit etc.; diese werden später Erledigung finden.

steigt gebildet von P. St. H. [Di f. Kellmann 7. 85] Komer 4. 116. 2. f.

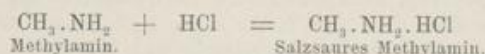
Amine oder organische Basen.

Mit diesen Namen werden Verbindungen bezeichnet, welche sich vom unorganischen Ammoniak NH_3 in der Weise ableiten, daß ein oder mehrere H-Atome desselben durch organische Radikale ersetzt sind. — Man teilt sie ein in: primäre, bei denen nur ein H-Atom durch ein Radikal ersetzt ist, die mithin die einwertige Gruppe $-\text{NH}_2$ enthalten. Man nennt diese daher auch Aminbasen, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ Methylamin, sekundäre, bei denen zwei H-Atome durch zwei organische Radikale ersetzt sind, die daher den zweiwertigen (Imid-)Rest $=\text{NH}$ enthalten, dieselben heißen aus diesem Grunde auch Imidbasen, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{NH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, Dimethylamin, endlich tertiäre oder Nitrilbasen, bei denen alle drei H-Atome durch organische Reste ersetzt sind, z. B.



Der Charakter des Ammoniaks ist in diesen Verbindungen vollkommen gewahrt; sie besitzen wie das Ammoniak stark basische Eigenschaften,

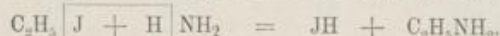
ihre wässrigen Lösungen geben meist dieselben Reaktionen wie dieses. Ihre salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid schwer lösliche und gut kristallisierende Doppelsalze. Dieselbe Uebereinstimmung mit dem unorganischen Ammoniak zeigt sich auch bei der Salzbildung. Diese geht auch bei den organischen Basen durch direkte Addition derselben zu Säuren vor sich, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen, ebenso wie das Ammoniak, durch stärkere Basen (KOH, Ba[OH]₂) wieder in Freiheit gesetzt. Es unterscheiden sich jedoch die organischen Basen vom Ammoniak dadurch, daß sie brennbar sind, daß ferner ihre Salze in absolutem Alkohol meist löslich sind.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Jodalkylen auf alkoholisches Ammoniak, z. B.



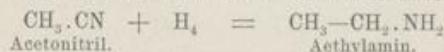
Da aber diese Reaktion nur sehr langsam verläuft, also meist neben schon gebildeten Aminen noch unzersetztes Jodalkyl vorhanden ist, so bilden sich zugleich primäre, sekundäre und tertiäre Basen.

2. Durch Reduktion der Nitrokörper mit naszierendem Wasserstoff, z. B.

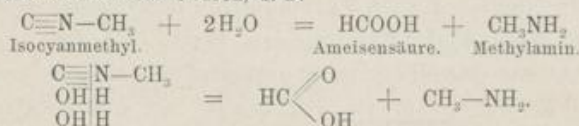


Hierbei werden nur primäre Basen erhalten.

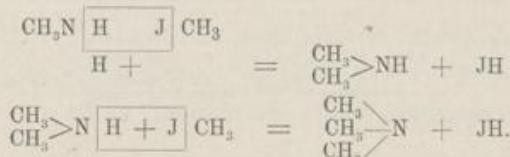
3. Aus den Säurenitrilen durch Addition von naszierendem Wasserstoff, z. B.



4. Aus den Isonitrilen (Estern der Isocyanwasserstoffsäure) durch Einwirkung von Wasser, bezw. verdünnten Säuren, z. B.



Die sekundären und tertiären Basen entstehen aus den primären durch Einwirkung von Jodalkylen, z. B.



Die Körperklasse der organischen Basen ist durchaus geeignet, das lebhafteste Interesse auch der jüngeren Pharmazeuten zu erwecken, umsomehr, als gerade die wichtigsten der Heilmittel, die Alkaloide, zu derselben gezählt werden müssen. Ist die Zusammensetzung vieler Alkaloide

auch noch nicht aufgeklärt und auch etwas komplizierter als die der nachstehend zu besprechenden Basen, so sind doch gerade diese einfachen Beispiele geeignet, das Verständnis für die späteren, komplizierteren Fälle anzubahnen.

Primäre Amine.

Methylamin, CH_3NH_2 , kann nach allen oben angegebenen Bildungsweisen erhalten werden. Es tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Destillation vieler organischen Basen, z. B. Coffein, Morphin auf. Es ist ein farbloses, brennbares Gas von stark basischen Eigenschaften und ammoniakalischem Geruch, das unter 0°C . flüssig wird. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 1050 Vol. Methylamin. — Mit Säuren bildet es wie das Ammoniak Salze, z. B.



Aethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, ist eine farblose, bei 19°C . siedende Flüssigkeit von analogen Eigenschaften wie Methylamin. Es ist eine außerordentlich starke Base und verdrängt das Ammoniak (gleich Kalihydrat) aus seinen Verbindungen.

Sekundäre Amine.

Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylamin



ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber unterhalb $+7^\circ \text{C}$. zu einer Flüssigkeit kondensiert werden.

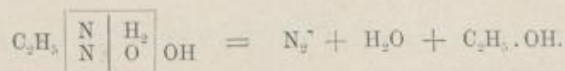
Diäthylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, ist eine in Wasser lösliche, bei 56°C . siedende Flüssigkeit.

Tertiäre Amine.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, hat auch für den Pharmazeuten praktisches Interesse. Es findet sich in der Natur vielfach fertig gebildet, z. B. im Kraut von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, und im *Secale cornutum*, ferner in der Heringslake. Es entsteht ausserdem bei der trockenen Destillation der Knochen und ist daher ein Bestandteil des Dippelschen Tieröles (*Oleum animale aethereum*). Grosse Mengen werden gegenwärtig als Nebenprodukt der Zuckerfabrikation durch Destillation der Melasse gewonnen. Es bildet eine bei 3°C . siedende, stark nach Heringslake riechende, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit, welche früher unter dem unzutreffenden Namen *Propylamin* — Propylamin hat die Formel $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ und ist mit Trimethylamin isomer — arzneiliche Verwendung fand. Gegenwärtig werden bedeutende Mengen von Trimethylamin zur Darstellung von Pottasche aus Kaliumchlorid nach dem *Solvayschen* Verfahren verbraucht.

Gemeinsam haben alle primären, sekundären und tertiären Amine das, daß sie aus ihren Salzen durch stärkere Basen, z. B. Kalihydrat, in Freiheit gesetzt werden können. Sie unterscheiden sich dagegen leicht durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure:

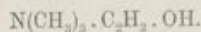
Primäre Amine und salpetrige Säure geben Stickstoff, Wasser und Alkohole, z. B.



früher
1. 4. 16
(arzneilich
Knochen)

Es ist daher als „Trimethyl-Oxyäthylammoniumhydroxyd“ aufzufassen. Es ist ungiftig, geht aber durch Wasserabspaltung in das giftige Neurin über.

Neurin, $C_6H_{13}NO$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Cholin, ferner neben Neuridin bei der Fäulnis von Fleisch. Nach der synthetischen Darstellung ist es Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd.



Ist intensiv giftig.

Neuridin, $C_6H_{14}N_2$, entsteht neben Neurin bei der Fäulnis des Fleisches und ist ungiftig. Isomer mit Cadaverin.

Spermin, $C_8H_{17}N$, vielleicht $C_2H_5 \cdot NH$, bildet, an Phosphorsäure gebunden, einen Bestandteil des menschlichen bzw. tierischen Sperma. Soll anregend auf den Geschlechtstrieb wirken (*Brown-Séguard*).

Putrescin, $C_4H_9(NH_2)_2$ = Tetramethylendiamin, ist in den Produkten der Fäulnis von Eiweiß und Fleisch enthalten. Nicht giftig.

Cadaverin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$ = Pentamethylendiamin, bildet sich neben dem vorigen bei der Fäulnis von Fleisch oder Eiweiß und ist ungiftig. Isomer mit Neuridin!

Hexamethylentetramin, *Urotropin*, $C_6H_{12}N_4$. Man mischt 100 Tl. Formaldehydlösung mit 70 Tl. Ammoniak (von 25%), läßt einige Stunden stehen, fügt, wenn nötig, noch etwas Ammoniak hinzu, so daß die Mischung deutlich danach riecht, gießt sie in dünner Schicht auf Porzellanteller und läßt sie bei 30–40° freiwillig verdunsten. Die zurückbleibenden Kristalle werden aus heißem Alkohol umkristallisiert. (Empfehlenswertes Uebungspräparat!)

Farblose, sechsseitige Säulen, in Wasser leicht löslich.

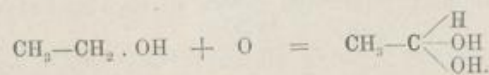
Alle Hydroxime kuppeln man Salzen, die folgen dem Formel des Hydroxime $NH-OH_2$ auf folgt von mir die 2. Ammonium-Gruppe auf am wenigsten charakteristische Weise abgeben. $(C_2H_5)_2N-OH_2$ $(C_2H_5)_3N-OH_2$ $(C_2H_5)_4N-OH_2$

Oxydationsprodukte der Alkohole.

Aldehyde.

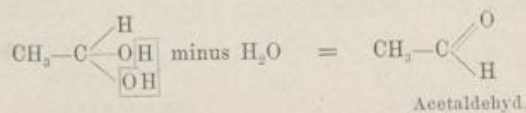
*Formel 4. 41.
H. 113*

Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole. Jeder primäre Alkohol gibt bei der Oxydation einen zugehörigen Aldehyd. Theoretisch können wir uns die Oxydation so verlaufend denken, daß die noch freien Wasserstoffatome der primär-alkoholischen Gruppe $-CH_2 \cdot OH$ in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Zunächst erstreckt sich diese Reaktion nur auf ein H-Atom



Da indessen an dem nämlichen C-Atom nicht mehr als eine Hydroxylgruppe stehen kann, so tritt H_2O -Abspaltung ein und wir erhalten

eine Verbindung, welche die einwertige Gruppe $-C \begin{matrix} O \\ H \end{matrix}$ enthält.



Der einwertige Rest $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ oder der Aldehydrest ist für diese

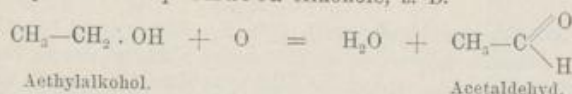
Körperklasse charakteristisch und jede Verbindung, welche diesen Rest enthält, muß für einen Aldehyd angesprochen werden.

Praktisch wird die Oxydation in der Weise ausgeführt, daß man die Alkohole mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Die flüchtigen Oxydationsprodukte destillieren über, während Chromkaliumalaun im Rückstand bleibt. Man kann aber als Oxydationsmittel auch Kaliumpermanganat, oder ein Gemisch von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure anwenden.

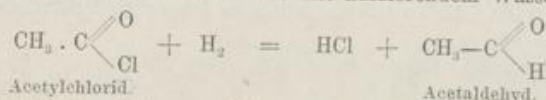
Formaldehyd: gas. in C. können flüchtigkeiten, die flüchtigkeiten für Körper.

Allgemeine Bildungsweisen.

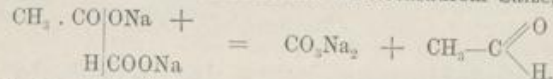
1. Durch Oxydation der primären Alkohole, z. B.



2. Durch Reduktion der Säurechloride mit naszierendem Wasserstoff, z. B.



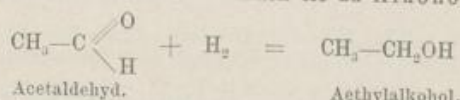
3. Durch Destillation fettsaurer Salze mit Ameisensäure Salze, z. B.



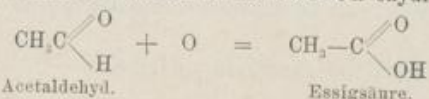
Alle Aldehyde sind Reduktionsmittel; sie haben die Neigung, Sauerstoff — schon aus der Luft — aufzunehmen und dabei selbst sich zu Säuren zu oxydieren. Sie reduzieren daher Silbersalze zu metall. Silber (Silberspiegel, Aldehydspiegel). Ferner sind sie charakterisiert durch ihre Additionsfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, unter Auflösung der doppelten Bindung des Sauerstoffatoms andere Körper zu addieren.

Allgemeine Reaktionen der Aldehyde.

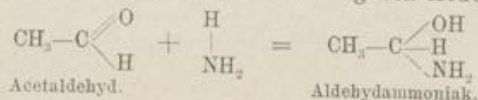
1. Durch naszierenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reduziert.



2. Durch Oxydationsmittel werden sie zu Säuren oxydiert.



3. Sie addieren leicht Ammoniak unter Bildung von Aldehydammoniaken, die *4. bilden Pyridinbasen geben*



In der Tat ist es auch gelungen, durch Kondensation von Formaldehyd Zuckerarten (sog. Formose) darzustellen.

Formaldehydum solutum, ^{Formalin} Formol. Unter diesem Namen ist vom Arzneibuche eine 35%ige Lösung des Formaldehyds in Wasser aufgenommen worden.

Darstellung. Man erwärmt in einem Kolben Methylalkohol auf etwa 50° C. und saugt mittels des Aspirators einen raschen Luftstrom hindurch. Die mit Methylalkoholdämpfen beladene Luft wird über die zum Glühen erhitzte Kupferspirale geleitet. Es geht nun folgende Reaktion vor sich:

Das Kupfer wird zu Kupferoxyd oxydiert. Dieses gibt seinen Sauerstoff an den Methylalkohol ab, diesen zu Formaldehyd oxydierend, wobei es selbst zu metallischem Kupfer reduziert wird. Die neu zutretende Luft oxydiert das Kupfer wieder zu Kupferoxyd, welches vom Methylalkohol wieder reduziert wird. So wiederholt sich dauernd die Oxydation und Reduktion des Kupfers. Ist der Prozeß erst einmal eingeleitet, so kann die künstliche Erwärmung weggelassen werden. Die Reaktionswärme genügt, um den Prozeß im Gange zu erhalten.

Der gebildete Formaldehyd wird der Hauptsache nach in der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage aufgefangen, kleinere Mengen werden auch in den folgenden Vorlagen zurückgehalten. Fig. 30.

Klare, farblose, stechend riechende, neutrale oder nur schwach sauer reagierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,079–1,081, in 100 Tl. = 35 Tl. Formaldehyd (HCOH) enthaltend, mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Aether mischbar.

Erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so gehen Wasser und ein Teil des Formaldehyds gasförmig weg; im Rückstand verbleibt

eine amorphe, weiße, in Wasser unlösliche Masse: Paraformaldehyd bezw. Trioxymethylen (HCOH)₃. Wird dieses auf 180° C. erhitzt, so geht es wieder in gewöhnlichen (gasförmigen) Formaldehyd über.

Formaldehyd ist ein mächtiges Reduktionsmittel; er reduziert z. B.

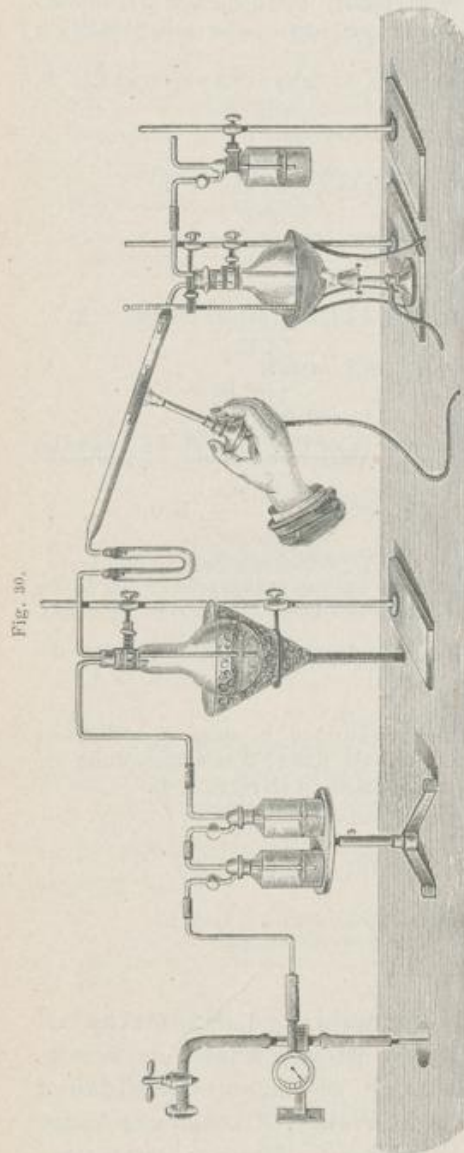
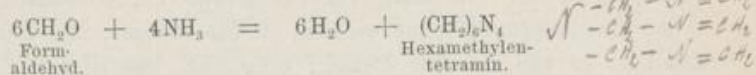


Fig. 30.

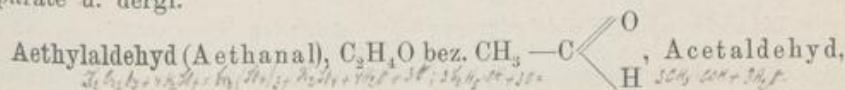
ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber, Goldsalze zu metallischem Golde, aus *Fehlingscher* Lösung scheidet er nach einigem Stehen metallisches Kupfer ab, indem er selbst in Ameisensäure übergeht. Mit Ammoniak verbindet er sich zu der Base „Hexamethylentetramin“, s. dieses.



Auf die Bildung dieser Verbindung gründet sich die maßanalytische Bestimmung des Formaldehyds, s. Maßanalyse.

Prüfung. Formaldehyd sei neutral oder reagiere nur ganz schwach sauer. Stark saure Reaktion weist auf einen unzulässig hohen Gehalt an Ameisensäure hin. — 5 ccm Formaldehyd hinterlassen beim Verdampfen eine weiße Masse (Paraformaldehyd), welche bei stärkerem Erhitzen, ohne zu verkohlen und ohne Rückstand flüchtig sein muß (ein glühbeständiger Rückstand würde aus mineralischen Verunreinigungen bestehen). — Mit 4 Raumteilen Wasser verdünnt, werde Formaldehydlösung weder durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser (Kupfer) verändert. — 1 ccm Formaldehydlösung soll nach Zusatz eines Tropfens Normalkalilauge eine saure Reaktion nicht zeigen (Begrenzung des Säuregehaltes). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Formaldehyd geht mit Eiweiß und eiweißähnlichen Substanzen (z. B. Leim) Verbindungen ein, die zum Teil unlöslich sind. Hierauf beruht das Härten der Gelatine durch Formaldehyd und die Darstellung der Formaldehydgelatine. Es ist ferner ein mächtiges Antiseptikum und dient daher als Desinfektionsmittel, ferner zum Konservieren anatomischer Präparate u. dergl.



oder schlechthin Aldehyd, entsteht bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. In reinem Zustande gewinnt man ihn aus der Bisulfitverbindung durch Destillation mit Soda-^{CH₃-C(=O)-H}lösung. Große Mengen technischen Aldehydes bekommt man aus dem Vorlauf bei der Spiritusfabrikation (s. diese).

In reinem Zustande bildet der Aldehyd eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und leicht flüchtig. Siedepunkt 21° C. Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, geht er in Essigsäure CH_3COOH über. Der niedrige Siedepunkt des Aldehydes hat ihn zur Herstellung einer Spielerei geeignet erscheinen lassen. — Die sog. Liebesbarometer sind mit rotgefärbtem technischem Aldehyd gefüllt, welcher schon durch die Bluttemperatur ins Sieden gerät.

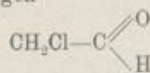
Paraldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$, *Paraldehydum*. Läßt man auf Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen Salzsäure oder Chlorzink einwirken, so verdreifacht er sein Molekül und geht in Paraldehyd über. Um diesen rein darzustellen, wird das Reaktionsgemisch unter 0° C. ab-

gekühlt. Der Paraldehyd erstarrt kristallinisch, wird durch Abpressen vom anhaftenden Aldehyd befreit und durch nachfolgende Destillation gereinigt. Er bildet eine klare, eigentümlich aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $+10^{\circ}\text{C}$. erstarrt, bei $+123\text{--}125^{\circ}\text{C}$. siedet. Spez. Gewicht = $0,995\text{--}0,998$. (Wichtig für die Frage der Reinheit.) Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 8 Tl. Wasser; bei höheren Temperaturen ist er viel weniger löslich; eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. — Durch den Sauerstoff der Luft oxydiert er sich allmählich zu Essigsäure, reagiert also bei mangelhafter Aufbewahrung sauer. Durch Destillation über geringen Mengen Schwefelsäure geht er wieder in gewöhnlichen Aldehyd über. Paraldehyd findet gegenwärtig als Schlafmittel Verwendung. Die Dosis für Erwachsene ist zwischen 3—10 g.

Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 10) sei klar und werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Silbernitrat (Salzsäure) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Im Wasserbade sei Paraldehyd flüchtig ohne Hinterlassung eines unangenehm riechenden Rückstandes (Valeraldehyd, von fuseligem Spiritus herrührend). — 1 ccm Paraldehyd enthalte nur so viel freie (Essig-) Säure, als 1 Tropfen normaler Kalilauge entspricht. — Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Metaldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf unter 0°C . abgekühlten Aldehyd. Er bildet kristallinische weiße Massen und geht bei hohem Erhitzen wieder in gewöhnlichen Aldehyd über.

Die außerhalb der Aldehydgruppe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ stehenden Wasserstoffatome des Aldehyds können durch Halogene, beispielsweise Chlor, ersetzt werden; wir erhalten so die Verbindungen



Monochloraldehyd.



Dichloraldehyd.



Trichloraldehyd (Chloral).

Die wichtigste von diesen ist die letzte, der unter dem Namen Chloral bekannte Trichloraldehyd.

Trichloraldehyd, $\text{CCl}_3 \cdot \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, Chloral.

Darstellung. In absoluten, stark abgekühlten Alkohol wird trockenes Chlorgas eingeleitet, so lange noch etwas absorbiert wird. Ist Sättigung eingetreten, so setzt man unter Erwärmen die Chloreinleitung fort, bis an Stelle der anfangs sich verflüchtigenden Salzsäure Chlor entweicht. Das Reaktionsprodukt besteht aus Chloral, Alkohol, Chloralalkoholat und vielen anderen Chlorprodukten, z. B. gechlorten Acetalen, Aethylidenchlorid. Man destilliert es mit dem dreifachen Gewicht konz. Schwefelsäure, wobei bei 94°C . das reine Chloral übergeht. Dasselbe bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von eigentümlichem, heftig zu Tränen reizendem Geruch.

Durch Oxydation geht das Chloral in Trichloressigsäure CCl_3COOH über, bei längerer Aufbewahrung verwandelt es sich in ein festes Polymeres $(\text{CCl}_3\text{CHO})_x$, „die porzellanartige Modifikation des Chlorals“, welches beim Erhitzen wieder gewöhnliches Chloral liefert. Durch ätzende Alkalien wird es in Ameisensäure und Chloroform

gespalten, worauf eine Darstellungsweise sehr reinen Chloroforms (*Chloroformium* oder *Chloralo*) beruht.



Bringt man das Chloral mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Wasser zusammen (entsprechend $\text{CCl}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$), so verbindet es sich mit diesem zu der „Chloralhydrat“ genannten Verbindung. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man diese in Form harter, haltbarer Kristalle, die bei 58°C . schmelzen.

Chloralum hydratum, Chloralhydrat, Trichloraldehydhydrat, $\text{CCl}_3\text{COH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wurde 1831 von *Liebig* entdeckt. 1869 erkannte *Liebreich* die schlafferregende Wirkung dieses Präparates.

Dasselbe bildet trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58°C . schmelzende Kristalle von eigentümlichem, bitterlich brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff, auch in 5 Tl. kaltem Chloroform. Reibt man gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer, unter schwachem Erwärmen, zusammen, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, die unter dem Namen Chloralkampferliniment verordnet wird. Beim Erwärmen des Chloralhydrates mit Natronlauge wird es in Chloroform gespalten. Nach dem Absetzen muß sowohl das Chloroform wie die darüber stehende Flüssigkeit klar und farblos erscheinen.

Prüfung. Eine 10%ige spirituöse Lösung von Chloralhydrat darf blaues Lackmuspapier erst nach dem Abtrocknen schwach röten (Trichloressigsäure) und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden (Salzsäure, die als Zersetzungsprodukt des Chlorals auftritt). — Werden Chloralhydratkristalle auf einem Platinblech erhitzt, so müssen sie, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln, sich verflüchtigen (Chloralalkoholat entzündet sich und brennt mit gelber Flamme). *Zusatz: 100 Th. Formamid H. 1871/72*

Chloralum formamidatum, Chloralformamid, $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{HCONH}_2$. Zur Darstellung mischt man 148 Tl. wasserfreies Chloral mit 45 Tl. Formamid. Unter freiwilliger Erwärmung vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu festem Chloralformamid, welches aus Wasser von 60°C . umkristallisiert wird.



Farblose Kristalle, bei $114\text{--}115^\circ \text{C}$. schmelzend, in 20 Tl. Wasser oder 1,5 Tl. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung wird, erhitzt, in Chloral und Formamid gespalten. Es reagiert neutral und gebe beim Erhitzen keine leicht entzündlichen Dämpfe (Chloralalkoholat).

Chloralum cyanhydratum, Chloralecyanhydrat (oder -hydrin) $\text{CCl}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CN}$, wird durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu wasserfreiem Chloral gewonnen und als Ersatz des Bittermandelwassers empfohlen. Eine Lösung von 0,06 g in 10 g Wasser entspricht im Blausäuregehalte etwa dem Bittermandelwasser.

Butylchloralum hydratum, $\text{CCl}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO} + \text{H}_2\text{O}$, Butylchloralhydrat, Trichlorbutylaldehydhydrat, fälschlich „Krotonchloralhydrat“ genannt, entsteht analog dem Chloralhydrat durch Einleiten von Chlor in Aldehyd. Farblose, gewürzig riechende Kristalle, in Wasser schwer, leichter in Glycerin löslich. Wird als Anästhetikum und Hypnotikum benützt.

Die höheren Homologen des Aldehyds: Propylaldehyd $\text{CH}_3\text{—CH}_2$

—COH, Butylaldehyd $C_4H_7 \cdot COH$, Amylaldehyd $C_5H_9 \cdot COH$ u. s. w. haben für uns praktisches Interesse nicht.

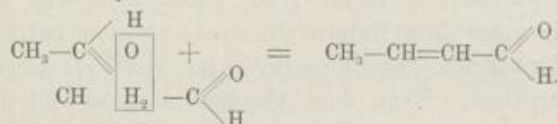
Aldehyde ungesättigter Alkohole. *En H₂n-2.0*

H. 153. B. 76
H. H. 5
2-4-6-8
1
100g Glyzerin
100g Kaliumbisulfat
100g Wasser
100g Destillat
100g Bleioxyd

Allylaldehyd (Propenal), C_3H_4O ; $CH_2=CH-COH$, oder Akrolein, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols, ferner beim Erhitzen der Fette und Oele. Der unangenehme, zu Tränen reizende Geruch, der beim Anbrennen der Fette, auch bei der Bereitung des *Emplastrum fuscum* auftritt, rührt von gebildetem Akrolein her. Zur Darstellung erhitzt man 1 Tl. Glycerin mit 2 Tl. Kaliumbisulfat und rektifiziert das Destillat nochmals über Bleioxyd (s. bei Glycerin).

Das Akrolein ist eine farblose, sehr unangenehm riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Akrylsäure $CH_2=CH-COOH$ über. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Allylalkohol reduziert.

Krotonaldehyd, $CH_3-CH=CH-COH$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure oder Zinkchlorid auf Aldehyd beim Erhitzen.



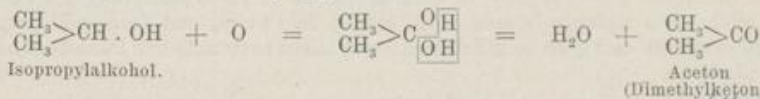
Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, Siedep. 104°C ., die durch Oxydation in Krotonsäure $CH_3-CH=CH-COOH$ übergeht.

Zitral, Geranial, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$, das ist $C_{10}H_{16}O$, ist ein im Zitronenöl (s. dieses) anwesender Aldehyd, der auch aus Geraniol, d. h. dem zugehörigen Alkohol, durch Oxydation dargestellt wird. Wohlriechendes Öl, Siedep. 226° .

Zitronellal, $C_{10}H_{18}O$, ein weiterer neben Zitral im Zitronenöl enthaltener Aldehyd.

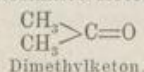
Ketone

sind die Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole; das einfachste Keton wird sich vom einfachsten sekundären Alkohol herleiten. Dies ist der sekundäre oder der Isopropylalkohol.

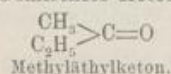


Charakteristisch für die Ketone ist die zweiwertige *Ketongruppe* $=C=O$. In den Ketonen sind die beiden noch freien Affinitäten dieser Gruppe durch Radikale gesättigt. Sind die letzteren identisch, also z. B. beide Methyl- oder beide Aethyl- etc. Gruppen, so ist das Keton ein normales, sind die Reste verschieden, so ist das Keton ein gemischtes.

Normales Keton.



Gemischtes Keton.



*9. Schmidt, op. Genie 4. 332
Fenold, Repert. 8. 380.*

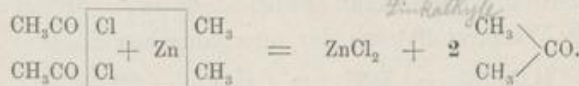
Allgemeine Bildungsweisen.

*aus Hydrogylaminu bilden für andere 2. Schritt
hinwied. an Zinn-Verbindungen, bei 2. Schritt
aus Zinn-Verbindungen*

- 1. Durch Oxydation sekundärer Alkohole.



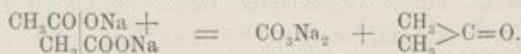
- 2. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf zinkorganische Verbindungen, z. B.



Acetylchlorid. Zinkmethyl.

*Zinkmethyl
Hauptbestandteil H. werden für in 2. secund.
Reaktion verwendet. Führt zu Aceton
beim Erhitzen, mit. 100° C. bei 100° C.
symmetrische Isopropyl, Isopropyl, d. d. d. d.
Methyle, in Form von Isopropyl.*

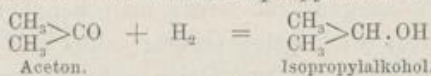
- 3. Durch Destillation von Salzen der Fettsäuren.



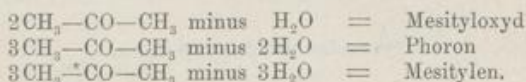
Die Ketone sind keine Reduktionsmittel, können auch nicht ohne Zerfall des Moleküls weiter oxydiert werden. Sie haben ferner keine besondere Neigung sich zu polymerisieren, dagegen sind sie wie die Aldehyde additionsfähig und lassen sich wie diese leicht kondensieren. Von praktischer Wichtigkeit ist nur das Dimethylketon oder Aceton.

Dimethylketon, CH₃-CO-CH₃, *Acetonum*, Aceton, wird durch Oxydation des Isopropylalkohols oder durch Erhitzen von Natriumacetat erhalten. *Praktisch* wird es gewonnen als Nebenprodukt bei der trocknen Destillation des Holzes (s. S. 318 und 346). In reinem Zustande ist es eine farblose, weingeistig riechende, bei 58° C. siedende Flüssigkeit. Durch naszierenden Wasserstoff wird es zu Isopropylalkohol reduziert.

*4. Führt zu Aceton
4. Form.*



Durch Einfluß wasserentziehender Mittel kondensiert sich das Aceton leicht und zwar in verschiedenen Verhältnissen.

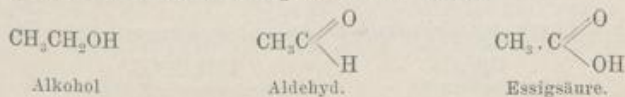


Die Bildung von Mesitylen (Trimethylbenzol) ist namentlich deswegen interessant, weil durch diese Reaktion ein Uebergang von der Fettreihe zur aromatischen Reihe gegeben ist. — Das Aceton ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Harze, Fette; eine Lösung von Schießbaumwolle in Aceton heißt „Acetonkollodium“.

Reaktion. Fügt man zu einer Acetonlösung einige Tropfen frischbereitete Nitroprussidnatriumlösung und etwas Kalilauge, so tritt rotbraune Färbung auf. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure geht diese in Purpur-Violett färbung über.

Einbasische Säuren. *Dieckmann 4. 8. 4. 92.*

Die Säuren sind die letzten Oxydationsprodukte der primären Alkohole, und jedem primären Alkohol entspricht eine Säure



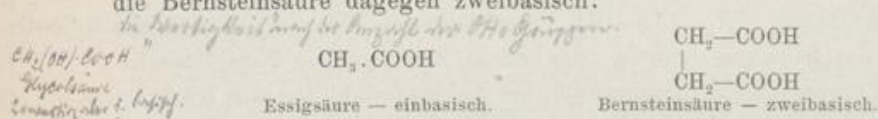
Sie charakterisieren sich durch das Vorhandensein der einwertigen Karboxylgruppe $-\text{COOH}$. In der organischen Chemie werden nur diejenigen Verbindungen als Säuren angesehen, welche die Karboxylgruppe enthalten. Das Wasserstoffatom der Karboxylgruppe ist gerade so beweglich und kann ebenso leicht gegen Metall ausgetauscht werden wie die Wasserstoffatome der unorganischen Säuren:



Aber es kann auch durch organische Reste ersetzt werden; die dabei resultierenden Verbindungen werden Säureäther oder Ester genannt.



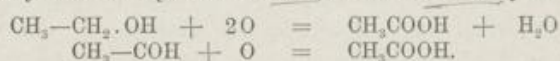
Die Basizität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Karboxylgruppen. Danach ist die Essigsäure einbasisch, die Bernsteinsäure dagegen zweibasisch:



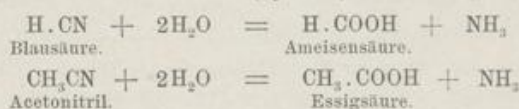
Von den primären Alkoholen der Paraffinreihe leitet sich eine homologe Reihe von einbasischen Säuren ab, deren Zusammensetzung durch die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ausgedrückt wird; man nennt sie die Reihe der Fettsäuren, weil ihre wichtigsten Glieder schon seit langer Zeit in den natürlich vorkommenden Fetten und Oelen aufgefunden wurden, und ihre höheren Glieder den Fetten äußerlich ähnlich sehen.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde.

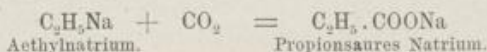


2. Durch Erhitzen der Säurenitrile (Cyanide) mit Wasser. *Verseifung!*

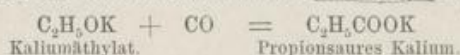


Die Cyangruppe geht beim Erhitzen mit Wasser stets in die Karboxylgruppe über. (Sehr wichtig!)

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die natriumorganischen Verbindungen.



4. Durch Erhitzen der Kaliumalkoholate mit Kohlenoxyd unter Druck.



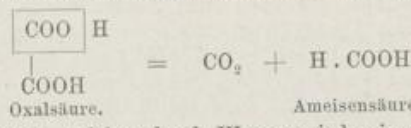
Fettsäuren C_nH_{2n}O₂.

Ameisensäure	H.CO ₂ H	HCOOH
Essigsäure	CH ₃ .CO ₂ H	CH ₃ COOH
Propionsäure	C ₂ H ₅ .CO ₂ H	C ₂ H ₅ COOH
Buttersäure	C ₃ H ₇ .CO ₂ H	C ₃ H ₇ COOH
Valeriansäure	C ₄ H ₉ .CO ₂ H	C ₄ H ₉ COOH
Laurinsäure	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Myristinsäure C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Arachinsäure C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Cerotinsäure C ₂₂ H ₄₄ O ₂

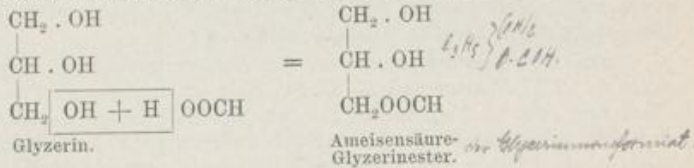
Ameisensäure (Methansäure), CH₂O₂; H.CO₂H, *Acidum formicum*, kommt fertig gebildet vor in den Ameisen, (~~in den Brennhaaren~~ *in den Nadeln*) in den Nadeln der Koniferen. Früher wurde sie durch Destillation von Ameisen mit Wasser gewonnen, gegenwärtig stellt man sie künstlich durch Destillation von Oxalsäure mit Glycerin dar.

Man erhitzt gleiche Teile kristallisierter Oxalsäure und Glycerin mit 1/10 Teil Wasser auf 110° C., bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Hierauf läßt man erkalten, setzt heißes Wasser hinzu und destilliert ab, solange noch bei 110° C. etwas übergeht. Das Destillat enthält wäßrige Ameisensäure, aus welcher man die wasserfreie Säure dadurch gewinnen kann, daß man durch Zusatz von Bleikarbonat das schwerlösliche ameisen-saure Blei darstellt, dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Ameisensäure abdestilliert. Der Destillationsrückstand besteht aus Glycerin; durch Zusatz neuer Mengen Oxalsäure kann man ihn nach dem gleichen Verfahren zur Darstellung weiterer Portionen Ameisensäure benutzen.

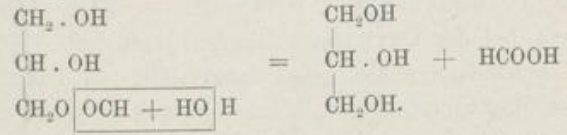
Vorgang. Unter dem Einfluß des Glycerins zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure; letztere verbindet sich mit dem Glycerin zu



Ameisensäure-Glycerinester, welcher durch Wasser wieder in Glycerin und

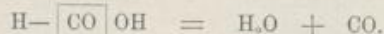


in Ameisensäure gespalten wird.



Die reine wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, stechend sauer riechende Flüssigkeit, die bei 99° C. siedet. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie Blasen. Bei 0° C. erstarrt sie zu Kristallen. Als einbasische Säure gibt die Ameisensäure nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale. Dieselben werden Formiate genannt, z. B. Kaliumformiat H-COOK, Natriumformiat H-COONa. Wichtig ist das schwerlösliche Bleiformiat (HCOO)₂Pb.

Von ihren chemischen Eigenschaften ist zu erwähnen, daß die Ameisensäure, namentlich unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, zum Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser neigt.



Sie ist aus diesem Grunde ein Reduktionsmittel, denn das freiwerdende Kohlenoxyd hat die Tendenz, Sauerstoff aufzunehmen und in CO_2 überzugehen. Quecksilber- und Silbersalze werden durch Ameisensäure beim Erhitzen zu den betreffenden Metallen reduziert.

Acidum formicicum. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen eine 24—25 %ige wäßrige Lösung von Ameisensäure rezipiert. Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von stechend saurem — nicht empyreumatischem — Geruch und sehr saurem Geschmack. Spezifisches Gewicht 1,060—1,063. Mit basischer Bleiacetatlösung gibt sie einen reichlichen weißen Niederschlag von schwerlöslichem Bleiformiat. — Wird die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnte Säure mit gelbem Quecksilberoxyd in der Kälte gesättigt, so soll aus dem klaren, Quecksilberformiat enthaltenden Filtrat beim Erhitzen graues, pulvriges Quecksilber unter Kohlensäureentwicklung sich abscheiden. (Identität.)

Handwritten note:
 24-25%ige wäßrige Lösung
 von Ameisensäure
 spez. Gew. 1,060-1,063
 mit basischer Bleiacetatlösung
 gibt sie einen reichlichen
 weißen Niederschlag
 von schwerlöslichem
 Bleiformiat.

Prüfung. 5 ccm Ameisensäure sollen zur Sättigung 28—29 ccm der volumetrischen Kaliumhydratlösung verbrauchen, was einem Gehalt von 24—25 % wasserfreier Säure entspricht. — Die mit 5 Tl. Wasser verdünnte Säure soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden (Salzsäure) und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak weder durch Calciumchloridlösung (Oxalsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden (Metalle, namentlich Blei). — Wird 1 ccm der Säure mit 5 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von 1,5 g gelben Quecksilberoxydes so lange im Wasserbade erhitzt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, so soll das Filtrat nicht sauer reagieren. Bezieht sich auf eine Verunreinigung mit Essigsäure. Nur die Ameisensäure nämlich wird durch das Quecksilberoxyd zu Kohlensäure und Wasser oxydiert, etwa vorhandene Essigsäure bleibt unverändert.

Spiritus Formicarum ist eine Auflösung von 2 Tl. der officinellen Ameisensäure in 13 Tl. Wasser und 35 Tl. Alkohol; er enthält also 1 % wasserfreie Ameisensäure und gibt im übrigen alle für diese charakteristischen Reaktionen. Spez. Gewicht = 0,894—0,898. Im Verlaufe der Aufbewahrung geht der Gehalt an freier Ameisensäure durch Bildung von Ameisensäureäthylester etwas zurück.

Essigsäure (Aethansäure), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; CH_3-COOH , *Acidum aceticum*, bildet sich stets bei der Oxydation des Aethylalkohols. Praktisch wird sie nach drei verschiedenen Methoden dargestellt. 1. Durch Essigsäuregärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, 2. durch die sog. Schnellessigfabrikation, 3. aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes.

1. Durch Essigsäuregärung. Zuckerhaltige oder dünne alkoholische Flüssigkeiten, z. B. Bier, Brantwein, Wein, Fruchtsäfte, werden bei 20—30° C. der Luft ausgesetzt. Es tritt Essigsäuregärung ein, welche durch den Pilz *Bacillus Acidi aceticum* veranlaßt wird. Die so erhaltene Essigsäure ist sehr schwach und wird wohl ausnahmslos direkt als Speiseessig konsumiert. Je nach der Natur der Rohmaterialien unterscheidet man: Weinessig, Aepfelessig, Bieressig, Malzessig u. s. w.

2. Schnellessigfabrikation. Etwa 3 m hohe und 1,5 m breite Fässer aus Eichenholz haben in der Nähe des Bodens die Abflußöffnung T. Oberhalb derselben

sind kreisförmig in das Faß eine Anzahl von Luftlöchern *e* gebohrt, über diesen ist ein zweiter siebartig durchlöcherter, hier nicht gezeichneter Siebboden angebracht, auf welchem Holzspäne aufliegen, mit denen das Faß bis zu *B* gefüllt wird. *B* ist ein innen aufgelegter Deckel, der siebartig durchlöchert ist; in den feinen Sieblöchern hängen Bindfadenden *c*, die nach unten hin frei hinunterhängen, nach oben hin mit einem Knoten endigen. In dem Deckel *B* sind außerdem noch einige größere Oeffnungen, durch welche Glasröhren *D* hindurchgehen. Das ganze Faß ist mit dem übergreifenden Deckel *A* geschlossen und heißt Gradierfaß oder Essigbildner (Fig. 31).

Um in diesen Essigbildnern Essig zu fabrizieren, wird das ganze Faß samt den Holzspänen zuerst mit fertigem Essig angefeuchtet, dann gießt man alle halbe Stunden etwa 4–5 l Essiggut, d. h. ein Gemisch aus 1 Tl. Spiritus, 5 Tl. Wasser und 2 Tl. Essig oberhalb des Deckels *B* auf. Die Flüssigkeit, welche eine Temperatur von 35° C. haben muß, sickert an den Bindfadenden hinunter, wird von den Holzspänen in sehr feiner Verteilung aufgenommen und bietet so der von den Luftlöchern *e* einströmenden und durch die Glasröhren *D* wieder entweichenden Luft eine möglichst große Oberfläche dar. Der Alkohol wird allmählich in Essigsäure verwandelt, welche durch das Heberrohr *T* abfließt. Die aus dem ersten Faß erhaltenen Produkte passieren ein zweites und drittes Faß, bis die Oxydation zu Essigsäure beendet ist.

Es ist übrigens noch nicht ganz aufgeklärt, ob bei diesem Prozeß lediglich der Sauerstoff der Luft tätig ist, oder ob nicht auch zugleich Mikroorganismen mitwirken.

Auch die so erhaltene Essigsäure wird wohl ausschließlich als Speiseessig zu Genußzwecken verwendet.

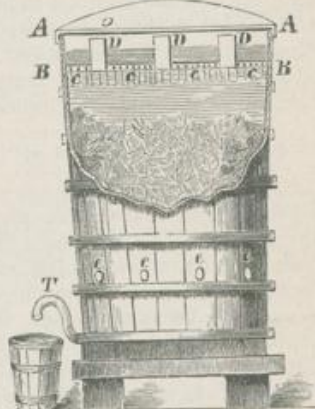
3. Durch trockene Destillation des Holzes. Die Verkohlung des Holzes geschieht nach zwei verschiedenen Verfahren und zwar entweder in sog. Meilern, wenn man die Gewinnung einer möglichst lockeren Kohle im Auge hat, oder in eisernen Retorten, wenn es sich in erster Linie um die flüchtigen Produkte handelt. In letzterem Falle bleibt in den Retorten eine derbere Kohle zurück. Die in beiden Fällen erhaltenen Destillationsprodukte kann man in drei Hauptgruppen einteilen. Von den vielen, bei der Destillation des Holzes sich bildenden Verbindungen sollen hier nur die wichtigsten erwähnt werden.

Die wichtigsten, bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Produkte.

Gasförmige	Flüssige	Teerartige
Wasserstoff H ₂	Essigsäure . . . C ₂ H ₄ O ₂	Benzol C ₆ H ₆
Ammoniak NH ₃	Methylalkohol CH ₃ O	Toluol C ₇ H ₈
Methan CH ₄	Aceton (CH ₃) ₂ CO	Xylol C ₈ H ₁₀
Aethylen C ₂ H ₄		Naphthalin . . C ₁₀ H ₈
Acetylen C ₂ H ₂		Phenol C ₆ H ₅ · OH
Kohlenoxyd CO		Kresol C ₆ H ₃ · OH
Kohlensäure CO ₂		Guajacol . . . C ₆ H ₄ · OCH ₃

Selbstverständlich ist die Scheidung in der Praxis keine ganz scharfe, vielmehr enthält eine Gruppe stets geringe Mengen von Substanzen, die in die beiden anderen

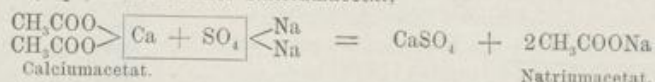
Fig. 31.



Gruppen gehören. — Die gasförmigen Produkte werden in ihrer Gesamtheit als Leucht- oder Heizgas verwendet.

Die flüssigen Anteile kommen unter dem Namen Holzessig zur Verarbeitung und in den Handel; sie enthalten stets mehr oder weniger der teerartigen Produkte aufgelöst und sind daher braun gefärbt.

Zur Verarbeitung auf Essigsäure wird der Holzessig zunächst mit Aetzkalk neutralisiert und die neutrale Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Methylalkohol und Aceton sind flüchtig und gehen in das Destillat; im Rückstand bleibt Calciumacetat. Dieses wird in Wasser gelöst, wobei ein beträchtlicher Teil der teerartigen Verunreinigungen zurückbleibt, und mit Natriumsulfat umgesetzt. Es bilden sich unlösliches Calciumsulfat (Gips) und lösliches Natriumacetat.



welches durch Eindampfen als rötlich gefärbtes Salz, Rotsalz, erhalten wird. Um aus diesem reine Essigsäure herzustellen, erhitzt man es längere Zeit auf 250—260° C. Dadurch wird es nicht bloß wasserfrei, sondern es verbrennen auch alle empyreumatischen Substanzen (Phenole etc.), die aus dem Teer herkommen. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst Acetonbildung eintritt, die nicht bloß Verluste bedeutet, sondern unter Umständen auch zu gefährlichen Explosionen führen kann. Enthielt das Rotsalz kein Natriumchlorid, so kann das daraus erhaltene trockene Natriumacetat direkt mit Schwefelsäure destilliert werden; im anderen Falle muß es



vorher umkristallisiert und dann natürlich nochmals entwässert werden. — Die Destillation geschieht aus gläsernen Retorten mit vorgelegtem *Liebigschen* Kühler. Durch das Aufgießen der konz. Schwefelsäure steigt die Temperatur gewöhnlich schon so hoch, daß Essigsäuredämpfe übergehen. Durch vorsichtiges Erhitzen führt man die Destillation zu Ende. In der Praxis nimmt man mehr Schwefelsäure, als theoretisch nötig wäre, nämlich auf 3 Mol. Natriumacetat 2 Mol. Schwefelsäure (die Theorie verlangt 2 Mol. Natriumacetat + 1 Mol. Schwefelsäure), um die Reaktion bei relativ niedriger Temperatur auszuführen und so einer Verunreinigung des Destillates mit schwefliger Säure vorzubeugen.

Die wasserfreie Essigsäure erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer eisartigen Masse (daher Eisessig), welche bei + 17° C. schmilzt. Sie hat das spez. Gewicht 1,063 bei 18° C. und siedet bei 118° C. *C. M. W. v. B. hat bei 118° C. siedet in Wasser*

Acidum aceticum des Arzneibuches enthält ungefähr 96% wasserfreie Essigsäure und ist eine stechend sauer riechende, stark ätzende Flüssigkeit, die auf 0° C. abgekühlt erstarrt, und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis klar mischt. Sie siedet bei etwa 117—118° C., ihr spez. Gewicht ist = 1,064. Sie führt im Handel gleichfalls den Namen Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, und ist durch ein besonderes Lösungsvermögen ausgezeichnet. So löst sie z. B. ätherische Oele und viele organische Verbindungen mit Leichtigkeit auf. Die Dämpfe der Essigsäure sind für die Lungen schädlich; dieselben sind auch entzündlich, fordern also nach beiden Richtungen zur Vorsicht auf.

Prüfung. Der Gehalt einer Essigsäure kann durch das spez. Gewicht nicht ermittelt werden, da infolge eigentümlicher Hydratbildungen eine Säure von 54% Gehalt genau dasselbe spezifische Gewicht zeigt wie eine von 96%. Das Arzneibuch läßt ihn durch Titrieren feststellen. S. Maßanalyse. — Werden 5 ccm Essigsäure mit 15 ccm Wasser und 1 ccm der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so

soll die Färbung vor Ablauf von 10 Minuten nicht verschwinden (empyreumatische Substanzen). — Die mit 20 Tl. Wasser verdünnte Säure soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Zink) verändert werden. 1 ccm Essigsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung gemischt, soll im Verlaufe einer Stunde keine Braunfärbung zeigen (Arsen).

Acidum aceticum dilutum enthält 30 % wasserfreier Essigsäure; 5 ccm sollen nicht weniger als 26 ccm volumetrischer Kaliumhydratlösung zur Neutralisation verbrauchen. Spez. Gewicht = 1,041. Die Prüfung erfolgt, wie unter *Acidum aceticum* angegeben.

Acetum, Essig. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch einen nach dem Verfahren der Schnell essigfabrikation dargestellten, 6 % Essigsäure enthaltenden Essig aufgenommen. — Derselbe ist eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem eigentümlich stechenden Geruch der Essigsäure.

Prüfung. Der Essig sei klar. Eine Trübung könnte durch Anwesenheit von Essigälchen (*Anguilulae aceti*) bedingt sein. Durch Schwefelwasserstoff werde er nicht verändert (Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink). — Werden 20 ccm des Essigs mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung und 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gemischt, so soll das Filtrat weder Schwefelsäure noch Chlor enthalten, also auf neuen Zusatz von Baryumnitrat oder Silbernitrat keine Trübung mehr geben. Die geringen zugelassenen Mengen Schwefelsäure und Chlor stammen aus dem bei der Fabrikation zur Verwendung kommenden Brunnenwasser. — Wird auf ein Gemisch aus 2 ccm reiner Schwefelsäure und 2 ccm Essig vorsichtig 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsfäche keine braune Zone sich bilden. (Salpetersäure, die gleichfalls durch das zur Darstellung verwendete Brunnenwasser hineingelangt sein kann.) — 100 g Essig sollen höchstens 0,5 g Verdampfungsrückstand hinterlassen. Derselbe soll keinen scharfen oder bitteren Geschmack besitzen (Pfeffer oder sonstige Gewürze) und muss beim Verbrennen eine alkalisch reagierende Asche geben. Neutrale oder saure Reaktion würden auf Anwesenheit von Mineralsäure, namentlich Schwefelsäure schließen lassen. — Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Acetum pyrolignosum crudum, roher Holzeßig, entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes und enthält neben Essigsäure und Wasser hauptsächlich Aceton, Methylalkohol und die unter den teerartigen Produkten aufgeführten Substanzen, namentlich Phenole. Er ist eine braune, zugleich nach Teer und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit von schwach bitterem, saurem Geschmack. Beim Aufbewahren scheiden sich aus ihm teerartige Substanzen ab.

Prüfung. Der mit gleichem Volumen Wasser verdünnte, hierauf filtrierte Holzeßig werde durch Kaliumferrocyanid höchstens hellblau gefärbt (kleine Mengen von Eisenoxydsalz sind zugelassen, da die Destillation aus eisernen Apparaten erfolgt), ferner durch Baryumnitratlösung oder Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt (enthalte also nur Spuren von Schwefelsäure bzw. Chlor) und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Blei, Kupfer, Zink). Der Holzeßig enthalte mindestens 6 % Essigsäure (s. Maßanalyse).

Acetum pyrolignosum rectificatum, rektifizierter Holzeßig, wird durch Rektifikation des vorhergehenden aus gläsernen Retorten gewonnen. Er bildet eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von saurem, teerartigem Geruch und Geschmack.

Prüfung. Gereinigter Holzessig werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Metalle, wie Blei, Kupfer, Zink). Er enthalte weder Schwefelsäure, Chlor noch Metalle, werde also weder durch Baryumnitrat, Silbernitrat noch durch Schwefelwasserstoff verändert. Der Essigsäuregehalt betrage 5–5,4 % (s. Maßanalyse). Eine Mischung von 1,0 ccm gereinigtem Holzessig, 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure müssen 20 ccm Kaliumpermanganatlösung binnen 5 Minuten entfärben (Beweis, daß ein, brenzliche Stoffe enthaltender Essig vorliegt).

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, CH_3COOK , *Kalium aceticum*, wird durch Sättigen von Kaliumbikarbonat mit Essigsäure, Eindampfen der Lösung und Eintrocknen im Wasserbade, schließlich Erhitzen über freiem Feuer, erhalten. Es ist ein weißes, glänzendes, an der Luft schnell zerfließendes Salz von schwach alkalischer Reaktion, das in 0,36 Tl. Wasser oder in 1,4 Tl. Weingeist löslich ist. Die wäßrige Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichloridlösung eine dunkelrote Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat) und gibt mit Weinsäure im Ueberschuß versetzt einen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung werde durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Zink) nicht verändert. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bleibe sie auf Zusatz von Baryumnitrat klar (Abwesenheit von Schwefelsäure); auf Zusatz von Silbernitrat darf nur geringe Trübung entstehen, es sind also nur Spuren von Chloriden zulässig. 20 ccm der 5%igen wäßrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rotfärbung = Kupfer).

Liquor Kalii acetici. Zu 50 Tl. Acidum aceticum dilutum werden allmählich 24 Tl. Kaliumbikarbonat eingetragen. Die erhaltene Lösung wird, um die Kohlensäure vollkommen zu entfernen, kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit Kaliumbikarbonat neutralisiert und nach dem Erkalten so weit mit Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht 1,176–1,180 beträgt. 3 Tl. enthalten 1 Tl. trockenes Kaliumacetat. Prüfung wie unter Kalium aceticum.

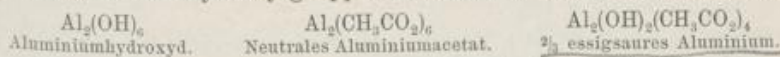
Liquor Ammonii acetici. 5 Tl. Ammoniakflüssigkeit werden mit 6 Tl. Acidum aceticum dilutum gemischt und in einer Porzellanschale kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem völligen Erkalten wird die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert und nach dem Filtrieren mit so viel Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht = 1,032–1,034 ist. 100 Tl. enthalten 15 Tl. Ammoniumacetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Prüfung auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor wie unter Kaliumacetat.

Liquor Ferri subacetici. Ein Gemisch von 5 Tl. Liquor Ferri sesquichlorati und 25 Tl. Wasser wird in eine Lösung von 5 Tl. Liquor Ammonii caustici und 100 Tl. Wasser unter Umrühren allmählich eingegossen. Man achte darauf, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibe. Der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wird erst durch Dekantieren, dann auf einem leinenen Kolatorium so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält (Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat). Ist dies der Fall, so preßt man den Rückstand so stark als möglich ab und übergießt den zerkleinerten Preßkuchen in einer weithalsigen Flasche mit 4 Tl. Acidum aceticum dilutum und setzt das Gemisch an einen kühlen schattigen Ort, bis unter öfterem Umschütteln völlige Lösung des Ferrihydroxydes eingetreten ist. Die erhaltene Lösung wird nach dem Kolieren mit so viel Wasser verdünnt, daß das spez. Gewicht = 1,087–1,091 ist.

Die Vorschrift ist genau inne zu halten; namentlich dürfen die Verdünnungsverhältnisse nicht geändert werden. Auch ist die Eisenlösung in das Ammoniak einzutragen und nicht umgekehrt, um die Bildung basischen Eisenchlorides zu vermeiden. Um ein gut lösliches Ferrihydroxyd zu bekommen, muß bei der Fällung jede Erwärmung ausgeschlossen werden, und das Auswaschen an einem schattigen Ort unter möglichster Beschleunigung geschehen.

Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Präparat im wesentlichen eine wäßrige Lösung von neutralem Ferriacetat $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mit wechselnden Mengen basischen Ferriacetates $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Es ist eine rotbraune, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung eines rotbraunen Niederschlages von basischem Ferriacetat. (Charakteristisch für neutrales Ferriacetat; bei großem Ueberschuß freier Essigsäure tritt die Zersetzung nicht ein.) — In einer sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung bringt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kaliumsulfoeyanat eine blutrote Färbung hervor (Reaktion auf Ferrisalz). Enthält 4,8—5% metallisches Eisen.

Aluminiumacetat. Das normale Aluminiumacetat würde die Formel $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ haben. Dieses Salz ist im trockenen Zustande nicht bekannt. Die in der Pharmazie meist als „Aluminiumacetat“ oder als „essigsäure Tonerde“ bezeichnete Verbindung ist ein basisches Salz, und zwar $\frac{2}{3}$ essigsäure Tonerde, d. h. Aluminiumhydroxyd, in welchem $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Hydroxylgruppen durch den Essigsäurerest ersetzt sind.



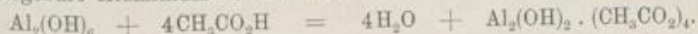
Liquor Aluminiumi acetici, Aluminiumacetatlösung. Ist in der Tat eine Lösung von basischem Aluminiumacetat, und zwar des $\frac{2}{3}$ essigsäuren Aluminiumacetates $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$.

Darstellung. Man löst 30 Tl. Aluminiumsulfat in 80 Tl. Wasser, fügt 36 Tl. verdünnte Essigsäure hinzu und trägt in diese Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine Anreicherung von 13 Tl. Calciumcarbonat in 20 Tl. Wasser ein. Die Mischung bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren stehen. Man sieht alsdann durch, preßt den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, ab und filtriert die Flüssigkeit. Den Darstellungsvorgang hat man sich zweckmäßig in zwei Phasen zu zerlegen.

1. Durch Einwirkung des Calciumcarbonates auf das Aluminiumsulfat entsteht bei Gegenwart von Wasser zunächst Aluminiumhydroxyd (da das Aluminium ein kohlenstoffsaures Salz nicht bildet):



2. Durch die zugesetzte Essigsäure wird das entstandene Aluminiumhydroxyd in das $\frac{2}{3}$ essigsäure Aluminium verwandelt:



Klare, farblose Flüssigkeit, vom spez. Gewicht 1,044—1,048, in 100 Tl. 7,5—8,0 Tl. basisches Aluminiumacetat ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$) enthaltend. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade nach Zusatz einer kleinen Menge (0,02%) Kaliumsulfat und wird beim Erkalten wieder flüssig und klar. Dieses Verhalten ist für das $\frac{2}{3}$ -Tonerdeacetat eigentümlich und kann theoretisch nicht erklärt werden. Beim Aufkochen erfolgt Abscheidung eines starken Niederschlages, indem Spaltung in Aluminiumhydroxyd und Essigsäure eintritt.

Prüfung. Das Präparat soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (braune Färbung oder Fällung = Blei; bezieht sich darauf, daß Aluminiumacetatlösungen auch durch Umsetzen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet werden). — Beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Alkohol trete sogleich nur ein Opalisieren aber kein Niederschlag auf. (N = unzulässige Mengen von Calciumsulfat.) — Werden 10 g mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak in der Wärme gefällt, so

sollen nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 0,23 bis 0,26 g Aluminiumoxyd erhalten werden, wodurch der richtige Gehalt an basischem Aluminiumacetat festgestellt wird. — Eine Mischung aus 1 ccm Aluminiumacetatlösung und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll nach Verlauf einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

Bleiacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, *Plumbum aceticum*, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten. Das neutrale Salz kristallisiert aus schwach essigsaurer wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser in Form farbloser, glänzender, durchscheinender rhombischer Säulen.

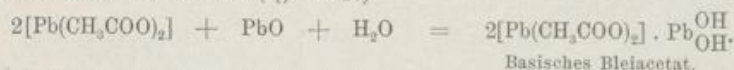
An der Luft geben die Kristalle etwas Essigsäure ab — sie riechen nach Essigsäure — und bedecken sich mit einer Schicht von unlöslichem, basischem Bleikarbonat. Sie sind in 2,3 Tl. Wasser oder in 29 Tl. Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süßlich adstringierend (daher Bleizucker) und gibt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelblei PbS , mit Schwefelsäure weißes Bleisulfat PbSO_4 , mit Kaliumjodid gelbes Bleijodid PbJ_2 . Die kalt gesättigte wässrige Lösung bläut rotes Lackmuspapier, weil das Salz stets schwach basisch ist infolge Abdunsten der Essigsäure, nach starkem Verdünnen mit Wasser zeigt sie saure Reaktion, infolge Dissoziation des Salzes, vgl. Ionen-Theorie S. 289.

Prüfung. In 10 Tl. Wasser löse sich das Bleiacetat entweder klar oder nur schwach opalisierend auf; starke Trübung würde ungehörigen Gehalt an Bleisubkarbonat anzeigen. — Die wässrige Lösung gebe mit Ferrocyankalium einen rein weißen Niederschlag. Bläuliche Färbung würde Eisen, rötliche Kupfer anzeigen.

Plumbum aceticum crudum, Bleizucker, wird technisch durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig gewonnen.

Prüfung. 1 Tl. des Salzes darf mit 3 Tl. Wasser eine opalisierende Lösung geben, in welcher jedoch durch Ferrocyankalium kein gefärbter Niederschlag entstehen darf (Eisen oder Kupfer).

Basisches Bleiacetat ist in dem *Liquor Plumbi subacetici*, Bleiessig, Bleiextrakt, enthalten. Zur Darstellung des letzteren werden 3 Tl. rohes Bleiacetat mit 1 Tl. Bleiglätte und 0,5 Tl. Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch eine rötlich-weiße oder weiße Farbe angenommen hat. Hierauf setzt man noch 9,5 Tl. vorher ausgekochtes Wasser hinzu, erwärmt kurze Zeit und läßt dann erkalten. Die in einem gut verschlossenen Gefäße abgesetzte Flüssigkeit wird filtriert und durch Verdünnen mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,235—1,240 gebracht. Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher; neutrales Bleiacetat verbindet sich mit Bleioxyd und Wasser zu basischem Bleiacetat (vgl. S. 27).



Der Bleiessig bildet eine farblose Flüssigkeit von süßem, adstringierendem Geschmack und alkalischer Reaktion (Unterschied von neutralem Bleiacetat). Schwefelwasserstoff fällt daraus schwarzes Bleisulfid PbS , Natriumhydroxyd weißes Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, das im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist. — Auf Zusatz von Ferrichlorid entsteht unter Abscheidung von Bleichlorid eine Mischung von rötlicher Farbe. Es werden nämlich gebildet Ferriacetat und Ferrihydroxyd.

Prüfung. Der mit Essigsäure angesäuerte Bleiessig soll auf Zusatz von Kaliumferrocyanid einen rein weißen Niederschlag geben. Bei Anwesenheit von Kupfer würde der Niederschlag durch Bildung von Ferrocyan Kupfer FeCy_6Cu_2 rötlich gefärbt erscheinen.

Der Bleiessig zieht aus der Luft ungemein leicht Kohlensäure an und trübt sich dann unter Bildung von basischem Bleikarbonat. Er ist daher in nicht zu großen, bis unter den Stopfen gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen vorsichtig aufzubewahren.

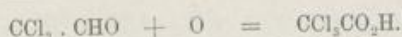
Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, *Zincum aceticum*, wird durch Auflösen von Zinkoxyd oder Zinkkarbonat in verdünnter Essigsäure erhalten. Aus der schwach essigsaurer Lösung kristallisiert das Salz in weißen, glänzenden Schuppen mit 2 Mol. H_2O .

Es ist in 3 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, auch in 36 Tl. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine tiefrote Färbung an (durch Bildung von Ferriacetat); — auf Zusatz von Kalilauge entsteht ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$, der im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist; aus dieser alkalischen Lösung fällt durch Schwefelwasserstoff weißes Schwefelzink ZnS . (Magnesiumhydroxyd würde in Kalilauge unlöslich sein.)

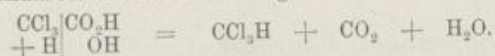
Prüfung. Aus der 10%igen wäßrigen Lösung soll durch Schwefelwasserstoff ein rein weißer Niederschlag (ZnS) gefällt werden (Kadmium fällt gelb, Kupfer schwarz, Blei braun, Eisen schwarz). Die vom Schwefelzink abfiltrierte Flüssigkeit darf keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder Erden) und beim gelinden Erwärmen mit konz. Schwefelsäure keine schwarze Färbung annehmen. Dieselbe könnte von empyreumatischen organischen Substanzen herrühren, auch von anderen organischen Säuren, z. B. Weinsäure.

Monochloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, *Acidum monochloro-aceticum*, wird durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhalten und bildet sehr leicht lösliche, hygroskopische Kristalle, die bei $62^\circ C$. schmelzen und bei $178^\circ C$. sieden. Die Säure wird in konz. Lösung bisweilen als Aetzmittel bei Warzen oder Hühneraugen benützt, es ist jedoch Vorsicht anzuempfehlen!

Trichloressigsäure, CCl_3CO_2H , *Acidum trichloro-aceticum*, wird durch Oxydation von Chloralhydrat mit rauchender Salpetersäure und nachfolgende Destillation dargestellt.

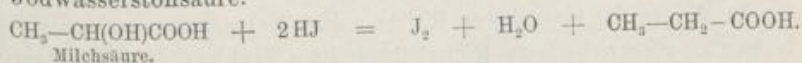


Farblose, leicht zerfließliche Kristalle, in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Schmelzpunkt $55^\circ C$., Siedepunkt $195^\circ C$. Die Säure zerfällt beim Destillieren mit Wasser oder Natriumkarbonat oder Natronlauge in Chloroform und Kohlensäure



Ein freie Salzsäure haltendes Präparat wird daran erkannt, daß die 10%ige Lösung durch Silbernitrat sofort stark getrübt wird. Vorsichtig aufzubewahren! Anwendung als Aetzmittel.

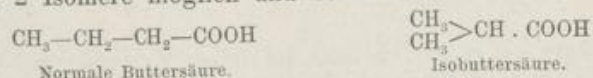
Propionsäure, $C_3H_6O_2$, bez. CH_3-CH_2-COOH , entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols oder durch Reduktion der Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure.



Sie bildet eine der Essigsäure sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei $140^\circ C$. siedet. In Wasser ist sie in jedem Verhältnisse löslich.

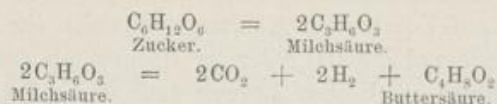
Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

Es sind 2 Isomere möglich und bekannt:



Die normale Buttersäure oder Gärungsbuttersäure kommt als Buttersäure-Glyzerinester im Butterfett vor. Sie entsteht ferner bei der Buttersäuregärung aus Zucker, Stärke und Milchsäure, oder durch Oxydation von normalem Butylalkohol.

Darstellung. Man versetzt eine Traubenzuckerlösung mit saurer Milch, faulem Käse und Kreidepulver und läßt bei 30—35° C. gären. Es bildet sich zunächst Milchsäure, bezw. milchsaurer Kalk, der bei weiterem Stehen in buttersauren Kalk sich umwandelt.



Der buttersaure Kalk wird durch Schwefelsäure zersetzt und die freie Buttersäure über Chlorcalcium destilliert. — Sie ist eine ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, die bei —12° C. fest wird und bei 163° C. siedet. Sie ist in Wasser löslich, wird aber aus ihrer Lösung durch Salze abgeschieden (ausgesalzen). Von den Salzen ist das Calciumsalz wichtig $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in heißem.

Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, kommt in freiem Zustande im Johannisbrot, den Früchten von *Siliqua dulcis*, vor und kann durch Oxydation des Isobutylalkohols erhalten werden. Sie ist der normalen Buttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser und siedet bei 154° C. Ihr Calciumsalz $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ist in heißem Wasser löslicher als in kaltem.

Valeriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Von den 4 möglichen Isomeren haben für uns nur 2 praktisches Interesse.

Normale Valeriansäure, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, wird durch Oxydation des normalen Amylalkohols erhalten. Sie siedet bei 184—185° C. und ist der Buttersäure ähnlich; sie löst sich aber nur schwer in Wasser.

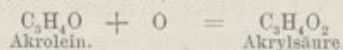
Isovaleriansäure oder die gewöhnliche Valeriansäure, *Acidum valerianicum*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist in freiem Zustande in der Wurzel von *Valeriana officinalis* und *Angelica officinalis* enthalten und wurde früher durch Destillation der Baldrianwurzel mit Wasser gewonnen. Gegenwärtig wird sie durch Oxydation des Isoamylalkohols (Gärungsamylalkohols) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 175° C. siedet. In Wasser ist sie schwer löslich. Ihre Salze haben wie diejenigen der höheren Säuren dieser Reihe fettartigen Habitus. Sie besitzen ein glänzendes Aussehen und fühlen sich fettig an. Pharmazeutische Verwendung finden bisweilen: *Bismutum valerianicum*, *Zincum valerianicum*, *Chininum valerianicum*.

Kapronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, kommt im freien Zustande im Schweiß, als Glycerinester in einigen Fetten, z. B. im Kokosfett und in der Ziegenbutter, vor. Die normale Säure siedet bei 205° C. und besitzt unangenehmen, schweißartigen Geruch.

Von praktischer Wichtigkeit ist in der ganzen Reihe eigentlich nur die Oelsäure.

H H O
||
C=C-O-H
H
Acrylsäure

Akrylsäure (Propensäure), $C_3H_4O_2$; $CH_2=CH-COOH$, wird durch Oxydation des zugehörigen Aldehydes, des Akroleins, erhalten.



Sie ist eine der Essigsäure ähnliche, bei 139—140° C. siedende Flüssigkeit.

Krotonsäure, $C_4H_6O_2$, wird durch Oxydation des Krotonaldehydes erhalten und ist in verschiedenen isomeren Modifikationen bekannt.

C₁₈H₃₄O₂

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, *Acidum oleïnicum*, Olein, kommt als Oelsäureglyzerinester in den meisten Fetten und Oelen vor. Namentlich die flüssigen Fette, d. h. die Oele, sind besonders an Oelsäureglyzerinester reich; fettes Mandelöl ist beinahe reiner Oelsäureglyzerinester. Zur Darstellung von Oelsäure werden meist fette Oele verarbeitet; große Quantitäten aber werden auch als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation erhalten.

Die Oelsäure bildet ein farbloses Oel, das bei +4° C. erstarrt und dann bei +14° C. wieder schmilzt. In reinem Zustande ist sie geruchlos und rötet Lackmuspapier nicht. An der Luft absorbiert sie, namentlich wenn sie nicht ganz rein ist, lebhaft Sauerstoff und reagiert dann sauer und nimmt gelbliche Färbung an. Mit Basen gibt sie Salze, die denen der Fettsäuren ganz ähnlich sind. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden heißen Seifen. Das Bleisalz, durch seine Löslichkeit in Aether gekennzeichnet, ist die Grundlage verschiedener Pflaster.

Bringt man die Oelsäure mit wenig salpetriger Säure zusammen — schüttet man z. B. Kupferschnitzel in ein Reagenzrohr, übergießt dieselben mit kalter Salpetersäure und schichtet Oelsäure darauf — so erfährt sie eine eigentümliche Umwandlung. Sie geht nämlich in die isomere feste Elaidinsäure (Schm. P. 51°) über. Die Reaktion ist von dem Arzneibuche zur Prüfung vieler fetter Oele benützt worden; sie heißt kurzhin die Elaidinprobe.

Erukasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, ist als Glyzerinester im fetten Oele des schwarzen und des weißen Senfes enthalten und bildet lange, bei 33—34° C. schmelzende Nadeln.

Der Oelsäure sehr ähnlich sind zwei noch wenig untersuchte Säuren, die Leinölsäure und die Rizinusölsäure.

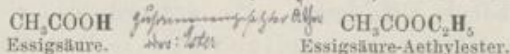
Leinölsäure, kommt als Glycerinester in allen trocknenden Oelen, z. B. Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl vor. Sie bildet ein gelbliches Oel. Durch salpetrige Säure wird sie nicht verändert. Sie ist ein Gemisch mehrerer Säuren der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$.

Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, kommt als Glycerinester im Rizinusöl vor und bildet ein farbloses, bei 0° C. erstarrendes Oel. Durch salpetrige Säure geht sie in feste Rizinelaïdinsäure über.

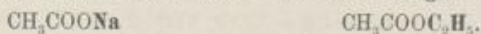
Ester. = Salze der Säuren mit Alkylresten.

Unter Estern oder Säureäthern versteht man Verbindungen, welche sich von Säuren in der Weise ableiten, daß die vertretbaren Wasserstoffatome derselben durch Radikale (Alkylreste) ersetzt sind.

H₂O₂ = 2H₂ + O₂
früher Ester



Man kann diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und sie als Salze auffassen, in denen an Stelle von Metall organische Reste stehen.



Alkohol
Zusammensetzung (siehe oben) wenn man sich vorstellen soll, dass die H-Atome der OH-Gruppe durch Wasserstoffatome ersetzt sind.
z. B. C₂H₅OH. C₂H₅O (CO₂CO)
Essigsäure-Aethylester.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.



2. Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohole.



3. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Säuren, z. B.



Die am häufigsten angewandte Methode ist die unter Nr. 2 angeführte. Die Esterbildung nach dieser Reaktion wird beschleunigt durch Anwesenheit wasserentziehender Mittel, z. B. H_2SO_4 , HCl .

Ester der unorganischen Säuren.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren haben wir bereits als Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe besprochen; sie lassen sich eben ihrem Ursprunge nach in mehrfacher Weise betrachten. Das Monochloräthan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ist unzweifelhaft ein Chlorderivat des Aethans und kann ja aus diesem durch direkte Chlorierung auch erhalten werden (s. S. 311). Andererseits läßt sich aber dieser Körper auch als Aethylester der Chlorwasserstoffsäure auffassen,



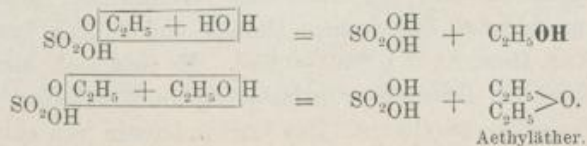
und die Bildungsweise desselben aus Alkohol und Chlorwasserstoff erweist die Richtigkeit auch dieser Auffassung.

**Ester der Schwefelsäure.**

Als zweibasische Säure wird die Schwefelsäure auch zwei Reihen von Estern geben, nämlich saure und neutrale.



Von besonderer Wichtigkeit sind namentlich die unter dem Namen der Aetherschwefelsäuren bekannten „sauren Ester“. Dieselben entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole. Beim Erhitzen mit Wasser zerfallen sie wieder in Schwefelsäure und Alkohole, beim Erhitzen mit Alkohol geben sie Aether, z. B.



Von praktischer Wichtigkeit ist namentlich der saure schwefelsaure Aethylester, auch Aethylschwefelsäure genannt.

Aethylschwefelsäure, $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, entsteht durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Aethylalkohol, auch durch Addition von Aethylen zu Schwefelsäure. Sie bildet Salze, indem das H-Atom der Schwefelsäure gegen Metall ausgetauscht wird. Das äthylschwefelsaure Baryum ist in Wasser löslich und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Baryumsulfat.

Die Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandteil der *Mixtura sulfurica acida*.

Niedels 87.

Ester der Salpetersäuren.

Salpetersäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$, Aethylnitrat. Destilliert man Aethylalkohol mit Salpetersäure, so wird die letztere zum Teil zersetzt, und man erhält ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Aldehyd, Essigsäure u. s. w. Setzt man jedoch dem Gemisch etwas *Harnstoff* zu, so wird die Zersetzung vermieden, und man erhält einen reinen Salpetersäureäthylester. Derselbe bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 86°C . siedende Flüssigkeit. Beim raschen Erhitzen explodiert der Ester leicht.

Salpetrigsäureäthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$, Aethylnitrit, erhält man am leichtesten durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure und Kupferspänen. Das Kupfer reduziert die Salpetersäure zu salpetriger Säure, diese verbindet sich mit dem Alkohol zu Salpetrigsäureäthylester. Derselbe ist eine angenehm, apfelähnlich riechende Flüssigkeit, die bei $+18^\circ \text{C}$. siedet. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Spiritus Aetheris nitrosi* eine Salpetrigsäureäthylester enthaltende Flüssigkeit aufgenommen.

Spiritus Aetheris nitrosi, versüßter Salpetergeist.

Darstellung. 3 Tl. Salpetersäure werden mit 5 Tl. Weingeist vorsichtig überschichtet und ohne umzuschütteln 2 Tage zur Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung im Wasserbade aus einer Glasretorte destilliert und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Tl. Weingeist enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, solange noch etwas übergeht, aber unterbrochen, sobald in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, darauf nach 24 Stunden aus dem Wasserbade rektifiziert und in einer Vorlage aufgefangen, welche 2 Tl. Weingeist enthält. Die Destillation wird unterbrochen, sobald die Gesamtmenge in der Vorlage 8 Tl. beträgt.

Wie unter Salpetersäureäthylester angegeben ist, wird bei der Einwirkung auf Alkohol die Salpetersäure reduziert, und man erhält neben den Oxydationsprodukten des Alkohols Salpetrigsäureäthylester. Da gleichzeitig etwas salpetrige Säure übergeht, so ist das Neutralisieren mit Magnesiumoxyd und das Rektifizieren vorgeschrieben.

Der versüßte Salpetergeist bildet eine farblose oder gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch und süßlich brennendem Geschmack. Spez. Gewicht = $0,840-0,850$. Er läßt sich klar mit Wasser mischen und ist ein Gemenge von Salpetrigsäureäthylester, Alkohol, Aldehyd und Essigsäureäthylester. Das Vorhandensein von salpetriger Säure

zeigt sich dadurch, daß beim Mischen mit konzentrierter, frischbereiteter Lösung von Ferrosulfat in Salzsäure eine dunkelbraune Färbung entsteht.

Unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit neigt er zur Zersetzung und reagiert dann sauer. Eine geringe Menge freier Säure hat das Arzneibuch zugelassen. Werden nämlich 10 ccm mit 0,2 ccm Normal-Kalilauge versetzt, so soll das Gemisch keine saure Reaktion zeigen. Mehr Säure, als diesen 0,2 ccm Normalalkali entspricht, ist also unstatthaft.

Salpetrigsäureamylester, $C_5H_{11} \cdot NO_2$, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit. Zur Darstellung sättigt man Amylalkohol mit Salpetrigsäureanhydrid und destilliert nach mehrtägigem Stehen das gebildete Amylnitrit ab. Das Destillat wird durch gebrannte Magnesia oder Natriumbikarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen und dann über geschmolzenem Calciumchlorid destilliert.



Das Amylnitrit siedet bei 97—99° C. und ist eine gelbliche, neutrale, klare Flüssigkeit von gewürzhaftem Geschmack und fruchtartigem Geruche. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Entzündet verbrennt es mit gelb leuchtender, rußender Flamme. Durch Licht, Luft und Feuchtigkeit wird es allmählich zersetzt und nimmt dabei unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure saure Reaktion an. Spez. Gewicht 0,870—0,880.

Prüfung. 5 ccm Amylnitrit dürfen die Alkalität einer Mischung von 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit und 1 ccm Wasser nicht aufheben, widrigenfalls das Präparat zu sauer ist. — 1 ccm Amylnitrit, mit einer Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung und 1,5 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, soll weder eine braune, noch eine schwarze Färbung hervorrufen. Dieselbe würde auf Verunreinigung durch aldehydartige Verbindungen (Valeraldehyd) deuten.

Das Amylnitrit ist vorsichtig und vor Tageslicht geschützt aufzubewahren. Da es schon in sehr geringen Mengen unangenehm wirkt, so hat man sich vor dem Einatmen seiner Dämpfe in acht zu nehmen!

Von Estern unorganischer Säuren wäre noch der Borsäureäthylester $BO_3(C_2H_5)_3$ zu erwähnen. Er entsteht beim Erhitzen von Borsäure mit Aethylalkohol und besitzt die Eigenschaft, mit grünesäumter Flamme zu brennen. Aus diesem Grunde benützt man diese Verbindung zum Nachweis der Borsäure.

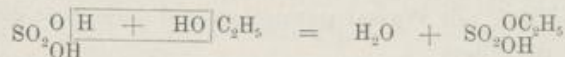
Ester organischer einbasischer Säuren.

Von allen Estern einbasischer Säuren mit den uns bisher bekannten einatomigen Alkoholen ist der Essigsäureäthylester der wichtigste.

Essigsäureäthylester, $CH_3COOC_2H_5$, *Aether aceticus*, Essigäther.

Die Darstellung geschieht meist in der Weise, daß man entwässertes Natriumacetat mit Aethylschwefelsäure destilliert. Um Natriumacetat zu entwässern, erhitzt man das kristallisierte Salz in einer eisernen oder porzellanenen Schale unter Umrühren. — Es schmilzt in seinem Kristallwasser und verwandelt sich allmählich in ein trockenes Pulver. Ist dieser Punkt eingetreten, so erhitzt man noch eine kurze Weile, bis die Masse ein fettartiges Aussehen annimmt, und pulvert dieselbe nach dem Erkalten. Würde man das Erhitzen weiter fortsetzen, so könnte ein Verlust durch Bildung von Aceton eintreten. — 10 Tl. so entwässertes Natriumacetat werden in einem Kolben, der mit einem *Liebigschen* Kühler in Verbindung steht, mit einer erkalteten Mischung von 15 Tl. engl. Schwefelsäure und 6 Tl. Weingeist übergossen. Die Reaktion geht sogleich vor sich — schon ohne künstliche Erwärmung destilliert Essigäther über — und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Die Destillation geschieht am besten aus dem Wasserbade, indessen kann man sie auch mit einiger Vorsicht aus einem Sandbade, ja selbst über freiem Feuer ausführen.

Der Vorgang ist folgender: Schwefelsäure und Aethylalkohol vereinigen sich zu Aethylschwefelsäure.



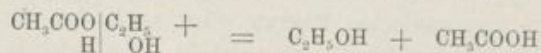
Die Aethylschwefelsäure setzt sich mit Natriumacetat zu saurem schwefelsaurem Natrium und Essigsäureäthylester um.



Das Destillat ist Essigäther mit geringen Mengen Alkohol, Essigsäure, Wasser, unter Umständen (wenn man zu hoch erhitzt hatte) auch schwefliger Säure. Man schüttelt es mit geringen Mengen dünner Sodalösung zweimal aus, wodurch Säuren und Alkohol beseitigt werden, hebt die ätherische Schicht ab, entwässert sie durch geschmolzenes Calciumchlorid und rektifiziert sie aus dem Wasserbade.

Der Essigäther ist eine klare, farblose, neutrale, leicht flüchtige Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruche. Er soll zwischen 74 und 76° C. sieden, sein spez. Gewicht = 0,900—0,904 sein. Mit Weingeist und Aether ist er in jedem Verhältnis klar mischbar. 10 Vol. Wasser lösen 1 Vol. Essigäther, umgekehrt lösen 36 Vol. Essigäther 1 Vol. Wasser.

In wasserfreiem Zustande ist der Essigäther fast unbegrenzt haltbar, schon geringe Mengen Feuchtigkeit aber disponieren ihn zur Zersetzung in Essigsäure und Alkohol; er reagiert in diesem Falle sauer. Wie der



Aether, so ist auch der Essigäther leicht entzündlich; seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge, daher Vorsicht!

Prüfung. Der Essigäther röte blaues Lackmuspapier nicht sofort, enthalte also keine freie Säure (Essigsäure). — Werden gleiche Raumteile Essigäther und Wasser kräftig zusammengeschüttelt, so soll die wäßrige Schicht nicht mehr als um $\frac{1}{10}$ ihres Volumens zunehmen. (Größere Zunahme würde auf Verfälschung mit Weingeist schließen lassen.) Wird 1 Raumteil Essigäther auf 1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure geschichtet, so zeige sich keine gefärbte Zone. (Verunreinigungen, von fuselhaltigem Weingeist herrührend.) Auf bestem Fließpapier verdunstet, zeige der Essigäther keinen fremdartigen Geruch.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen Gerüche, welche auffallend an diejenigen vieler Früchte erinnern. Sie dienen daher zur Fabrikation sog. Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte durch die Anwesenheit dieser Ester bedingt wird, ist bisher noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen.

Apfeläther: 1 Tl. Isovaleriansäureamylester und 8 Tl. Weingeist.

Ananasäther: 1 Tl. Buttersäureäthylester und 8 Tl. Weingeist.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Amylalkohol.

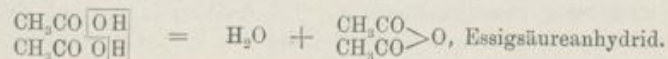
Birnenäther: Essigsäureamylester, Essigäther und Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureamylester.

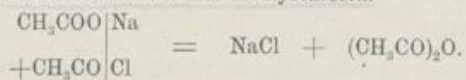
Der Walrat, *Cetaceum*, besteht aus Palmitinsäurecetyler, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, das chinesische Wachs aus Cerotinsäurecetyler $C_{27}H_{53}O_2 \cdot C_{27}H_{55}$. Das Bienenwachs ist ein Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ und Palmitinsäuremelissylester $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$.

Säureanhydride. *Birdall 8.69. H. 115.*

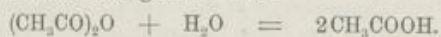
Dieselben leiten sich von organischen Säuren dadurch ab, daß zwei Moleküle unter Wasseraustritt sich vereinigen. Die Abspaltung des Wassers geschieht aus den Elementen der Carboxylgruppen, z. B.



Essigsäureanhydrid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, das wichtigste aller Säureanhydride, entsteht durch Destillation von Natriumacetat mit Acetylchlorid.



Es ist eine farblose, bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 137°C . siedet und mit Wasser wieder Essigsäure bildet.

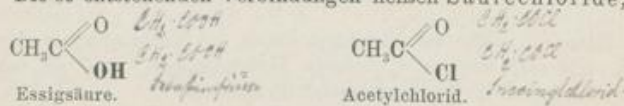


Man verwechsle das Essigsäureanhydrid nicht mit der wasserfreien Essigsäure CH_3COOH ! Durch Kochen der Alkohole mit Essigsäureanhydrid entstehen die Ester der Essigsäure. Daher verwendet man das Essigsäureanhydrid zum „Acetylieren“.

Brennsteinanhydrid: CO_2 , CO_2 .

Säurechloride. *Birdall 8.67. H. 104.*

Die Hydroxylgruppe in der Carboxylgruppe der Säuren kann durch Halogene ersetzt werden. Von praktischer Wichtigkeit ist namentlich die Ersetzung der Hydroxylgruppe durch Chlor. Die so entstehenden Verbindungen heißen Säurechloride, z. B.



Bildungsweise. Man erhitzt die wasserfreien Säuren mit Chlorphosphor.



Die Säurechloride sind ungemein reaktionsfähige Körper. Mit Alkoholen z. B. geben sie Ester, durch Einwirkung von Ammoniak entstehen aus ihnen Säureamide; durch Erhitzen mit organischen Salzen entstehen die Säureanhydride.

Acetylchlorid, CH_3COCl , entsteht durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure und bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 55°C . siedet. Mit Wasser setzt sie sich zu Essigsäure um.



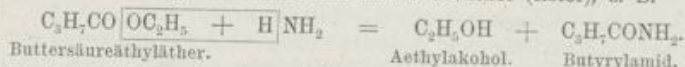
Säureamide. B. 1. 2. 3. H 111

Leiten sich von Säuren dadurch ab, daß die in der Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe OH durch den Rest des Ammoniaks NH₂, den Amidorest, ersetzt wird. Die Säureamide entstehen:

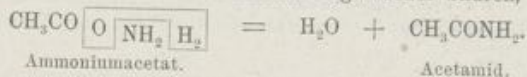
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säurechloride, z. B.



2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureäther (Ester), z. B.



3. Durch Destillation der Ammoniumsalze organischer Säuren, z. B.



Formamid, HCONH₂, Formamidum, wird entweder durch Destillation von Ammoniumformiat (ameisensaurem Ammon) oder durch Behandeln von Ameisensäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak gewonnen und bildet eine farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 192–195° C. unter teilweiser Zersetzung siedet. Dient unter anderem zur Darstellung von *Chloralum formamidatum*.

Hydrargyrum formamidatum, Quecksilberformamid (HCONH₂)₂Hg. Das Formamid hat schwach saure Eigenschaften; ein H-Atom der NH₂-Gruppe ist gegen Metall, z. B. Quecksilber, ersetzbar.



Das obige Präparat ist bisher nur in wässriger Lösung erhalten worden. Man stellt dieselbe dar, indem man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd in Formamid auflöst. Die wässrige Lösung gibt mit Eiweiß keine unlösliche Verbindung, wird auch durch Natronlauge nicht zersetzt; Schwefelammonium aber fällt schwarzes Quecksilbersulfid HgS aus. Die Lösungen des Quecksilberformamids werden durch das Tageslicht zersetzt, müssen daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Sie finden medizinische Anwendung zu subkutanen Injektionen.

Acetamid, CH₃CONH₂, wird durch Destillation von Ammoniumacetat gewonnen und bildet große nadelförmige Kristalle, die bei 79° C. schmelzen und bei 222° C. sieden. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verbindet sich mit Quecksilberoxyd gleichfalls zu wasserlöslichem Quecksilberacetamid (CH₃CONH₂)₂Hg, welches in Kristallen erhalten worden ist.

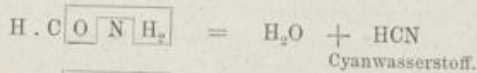
Säurenitrile und Säurecyanide.

Dieselben sind charakterisiert durch das Vorhandensein der einwertigen Gruppe —CN. Sie sind ungemein wichtige Verbindungen, weil sie namentlich den Aufbau höherer organischer Verbindungen ermöglichen.

Ihre allgemeine Formel ist R—CN, wobei R ein beliebiges einwertiges Radikal bedeutet.

Allgemeine Bildungsweisen.

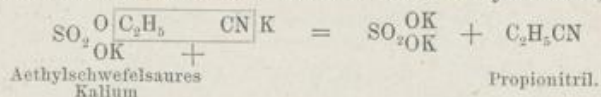
1. Durch Destillation der Säureamide, z. B.



2. Durch Einwirkung von Jodradikalen (Alkyljodiden), auf Cyankalium, z. B.



3. Durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Cyankalium, z. B.



Alle Cyanide gehen beim Kochen mit Wasser (am besten unter Zusatz von etwas Säure oder Alkali) in Säuren über, indem die Cyangruppe in die Karboxylgruppe verwandelt wird.



Formonitril, HCN, ist die schon mehrfach abgehandelte Blausäure. Durch Einwirkung von Wasser geht diese in Ameisensäure HCOOH über.

Acetonitril, CH₃CN, wird durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid erhalten und ist eine angenehm riechende, bei 82° C. siedende Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser gibt sie Essigsäure.

Knallsäure, Nitroacetonitril CH₂(NO₂)CN, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Das knallsaure Quecksilber (Knallquecksilber) CHg(NO₂)CN entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Mercurinitrat. Es ist eine höchst gefährliche, leicht explodierende Verbindung, die zur Fällung von Zündhütchen etc. angewendet wird.

Oxysäuren.

Sie leiten sich von Säuren dadurch her, daß ein ausserhalb der *Karboxylgruppe* stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt wird. Dadurch erhalten diese Verbindungen zugleich einen alkoholischen Charakter; sie sind zugleich Säuren, weil sie die Karboxylgruppe enthalten, und Alkohole, weil alkoholische Gruppen in ihnen enthalten sind; z. B. leitet sich von der Essigsäure eine Oxyessigsäure (Glykolsäure) CH₂(OH)COOH ab. Dieselbe enthält neben der Karboxylgruppe —COOH noch die primär-alkoholische Gruppe —CH₂.OH. Die alkoholischen Gruppen folgen auch in diesen Verbindungen den allgemeinen Reaktionen,

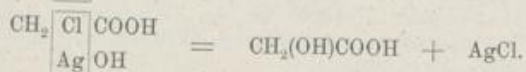
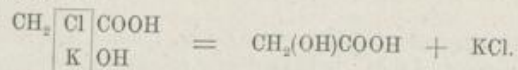
d. h. die primären werden bei der Oxydation in die Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$

und weiterhin in die Karboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ verwandelt, die sekundären

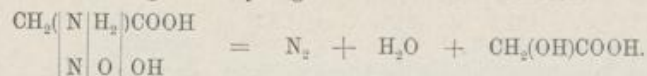
gehen in die Ketongruppe =C=O über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

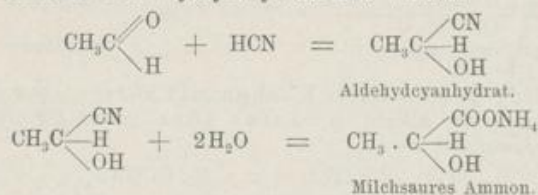
1. Durch Behandeln der gechlorten Fettsäuren mit Wasser, Kaliumhydroxyd oder feuchtem Silberoxyd, z. B.



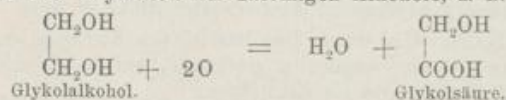
2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren.



3. Durch Kochen der Aldehydcyanhydrate mit Wasser.



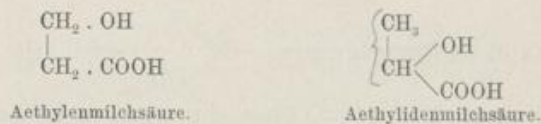
4. Durch teilweise Oxydation der 2atomigen Alkohole, z. B.



Von den Oxysäuren der einbasischen Säuren sind eigentlich nur die beiden möglichen Oxypropionsäuren (Milchsäuren) von praktischer Wichtigkeit. Die der Ameisensäure $\text{H} \cdot \text{COOH}$ entsprechende Oxysäure $\text{HO}-\text{COOH}$ haben wir bereits im unorganischen Teile als Metakohlensäure besprochen.

Oxyessigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ bez. $\text{CH}_2 \cdot (\text{OH})\text{COOH}$, Glykolsäure (Aethanolsäure), wird durch Oxydation des Glykolalkohols, oder durch Einwirkung von Kalilauge auf Monochloressigsäure, oder durch Behandeln von Amidossigsäure (Glykokoll) mit salpetriger Säure erhalten (s. oben, Bildungsweisen). Sie bildet farblose, leicht zerfließliche Kristalle (Schmelzp. 80°) und ist für uns ohne praktische Wichtigkeit.

Oxypropionsäuren, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, Milchsäuren (Propanolsäuren). Von der Propionsäure $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ müssen sich theoretisch 2 verschiedene Oxysäuren ableiten lassen, je nachdem die Ersetzung eines H-Atomes durch die OH-Gruppe in dem CH_3 -Rest oder in den CH_2 -Rest stattfindet. Den beiden möglichen Säuren würden demnach folgende Formeln zukommen:



Den Namen „Aethylidenmilchsäure“ führt die eine deswegen, weil in ihr der Aethylidenrest $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ enthalten ist, die andere heißt „Aethylenmilchsäure“, weil sie sich vom Aethylenrest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ableitet.

1. Aethylidenmilchsäure, $\text{CH}_3(\text{CH} \cdot \text{OH})\text{COOH}$, kommt in drei optisch isomeren Modifikationen als Rechts-, Links- und inaktive Aethylidenmilchsäure vor.

a) Linksmilchsäure. Entsteht bei der Gärung von Kohlehydraten durch einen besonderen Mikroorganismus (*Bacillus Acidi laevolactici*) und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

b) Rechtsmilchsäure. Sie entsteht durch einen besonderen Gärungserreger (*Bacillus Acidi paralactici*): Sie wurde zuerst in der Fleischflüssigkeit aufgefunden und aus Fleischextrakt gewonnen. Daher ihr Name Fleischmilchsäure, Paramilchsäure. Sie entspricht in allen Punkten der gewöhnlichen (inaktiven) Gärungsmilchsäure. Doch ist sie optisch rechtsdrehend (daher der frühere Name aktive Milchsäure) und ihr Zinksalz kristallisiert mit 2 Mol. Wasser.

c) Inaktive Milchsäure, Gärungsmilchsäure, gewöhnliche Milchsäure. Diese ist diejenige Form, in welcher die Milchsäure bei der gewöhnlichen „Milchsäuregärung“ auftritt. Man kann sie künstlich darstellen durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure. Ebenso kann man die inaktive Milchsäure durch geeignete Mittel in ein Gemisch gleicher Teile von Rechts- und Linksmilchsäure spalten. — Es geht daraus hervor, daß diese gewöhnliche oder inaktive Milchsäure eine Verbindung gleicher Teile Rechts- und Linksmilchsäure ist.

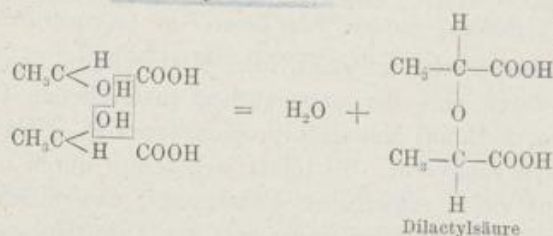
Acidum lacticum, gewöhnliche Milchsäure, inaktive Milchsäure, kann durch eine der angegebenen theoretischen Bildungsweisen erhalten werden, z. B. aus Monochlorpropionsäure $\text{CH}_2\text{—CHCl}\cdot\text{COOH}$ oder aus dem Aldehydcyanhydrat. Sie bildet sich ferner durch die sog. Milchsäuregärung aus vielen organischen Substanzen, namentlich den Zucker- und Stärkearten, besonders bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Kasein) und ist daher enthalten in der sauren Milch, in sauren Gurken, im Sauerkraut. Sie ist ferner im Magensaft aufgefunden worden.

Praktisch wird sie aus Zucker durch die Milchsäuregärung dargestellt. Letztere findet unter der Einwirkung besonderer Spaltpilze (Bakterien) (*Bacillus acidi lactici*) statt und geht am besten bei einer Temperatur von $35\text{—}40^\circ\text{C}$. vor sich. Von Wichtigkeit ist die Anwesenheit von Eiweißstoffen (Kasein). Bei Gegenwart von Säuren, auch schon durch die gebildete Milchsäure, wird die Gärung aufgehoben, bezw. geht die gebildete Milchsäure in Buttersäure über; es ist daher notwendig, die in Gärung begriffene Flüssigkeit stets neutral oder schwach alkalisch (durch Zusatz von ZnO oder NaHCO_3) zu halten.

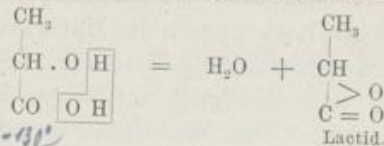
Darstellung. 900 g Rohrzucker und 1 g Weinsäure werden in 5 l kochenden Wassers gelöst und zwei Tage lang sich selbst überlassen. (Durch die Einwirkung der Weinsäure geht der Rohrzucker in Invertzucker über.) Nach dieser Zeit fügt man zu der Lösung 8 g faulen Käse, in 1100 g saurer Milch verteilt, ferner 360 g Zinkoxyd. Die Mischung bleibt 8—10 Tage unter häufigem Umrühren bei $35\text{—}40^\circ\text{C}$. stehen. Dann wird das Ganze aufgekocht, filtriert und das nach dem Erkalten auskristallisierende milchsaure Zink nochmals aus Wasser umkristallisiert. Das reine Zinklaktat löst man in heißem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink heraus, filtriert vom ausgeschiedenen Zinksulfid ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so lange noch Wasserdämpfe entweichen. Um die Milchsäure von dem stets gleichzeitig gebildeten Mannit zu trennen, löst man sie in Aether, wobei Mannit zurückbleibt, und verjagt dann den Aether auf dem Wasserbade oder gewinnt ihn durch Destillation wieder. — Nach anderen Vorschriften wird Milchzucker an Stelle von Rohrzucker benützt; ferner wird an Stelle von Zinkoxyd zur Neutralisierung Natriumbikarbonat benützt und das Natriumlaktat durch Umsetzung mit Chlorzink in Zinklaktat verwandelt, oder man neutralisiert mit Kreide und zersetzt das entstandene Calciumlaktat mit Schwefelsäure. Diese verschiedenen Bereitungsmethoden spiegeln sich in der von dem Arzneibuche angegebenen Prüfung wieder.

Die Milchsäure ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche, sirupdicke Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Ihr spez. Gewicht ist

= 1,21–1,22. [Das Acidum lacticum des Arzneibuches enthält nach diesem spez. Gewichte etwa 75 % Milchsäure $C_3H_6O_3$ und 25 % Wasser.] Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie in jedem Verhältnis klar mischbar. Beim schwachen Erwärmen mit Kaliumpermanganat stößt sie Aldehydgeruch aus; beim Erhitzen auf Platinblech entzündet sie sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, mit nichtleuchtender Flamme, etwa wie Alkohol. Die Milchsäure kann nicht unzersetzt destilliert werden. Beim schnellen Erhitzen treten zwei Moleküle unter Abspaltung von H_2O zusammen und geben Dilaktylsäure.



Beim langsamen Erhitzen wird intramolekular H_2O abgespalten, und es bildet sich ein eigentümliches Anhydrid der Milchsäure: das Laktid.



Beim Erhitzen ^{auf 120°–130°} mit Schwefelsäure spaltet sie sich in Aldehyd und Ameisensäure.



Prüfung. Beim vorsichtigen Erwärmen soll die Milchsäure nicht nach Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, namentlich Buttersäure, die sich bei schlecht geleiteter Gärung bilden) riechen. — Beim Schichten auf ein gleiches Volumen reiner Schwefelsäure soll sie die letztere innerhalb 15 Minuten nicht braun färben. Die Färbung könnte von Anwesenheit fremder organischer Substanzen, z. B. Weinsäure, Zucker, Mannit herrühren.

Die Lösung in 10 Tl. Wasser werde weder durch Schwefelwasserstoff (Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Ammonoxalat (Calcium) verändert. Beim Vermischen mit einem Ueberschuß von Kalkwasser soll weder in der Kälte (Weinsäure), noch nach dem Erhitzen (Zitronensäure) eine Trübung entstehen. — Beim Zusammenmischen von 2 cem Aether mit 1 cem Milchsäure soll weder vorübergehend noch dauernd eine Ausscheidung erfolgen (Zucker, Mannit, Glycerin).

Salze der Milchsäure.

Natriumlaktat, $C_3H_5O_3Na$, *Natrium lacticum*. Milchsäure wird mit Natriumkarbonat neutralisiert und die Lösung zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und daraus das Salz mit Aether gefällt. Es bildet zerfließliche Massen und kommt meist als Sirup in den Handel.

Magnesiumlaktat, $(C_3H_5O_3)_2Mg$, *Magnesium lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsäure mit Magnesiumkarbonat erhalten. Es kristallisiert mit 3 Mol. H_2O und bildet weiße kristallinische Krusten.

Zinklaktat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, *Zincum lacticum*, wird durch Sättigen von Milchsäure mit Zinkoxyd erhalten und ist in Alkohol nahezu unlöslich. Es stellt gut ausgebildete Kristalle dar.

Ferrolaktat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, *Ferrum lacticum*, milchsaures Eisenoxydul.

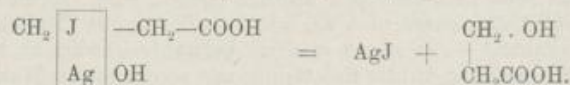
Zur Darstellung verfährt man, wie unter Milchsäure angegeben, läßt aber das Zinkoxyd weg und setzt täglich von einer abgewogenen Menge Natriumbikarbonat so viel hinzu, daß rotes Lackmuspapier deutlich gebläut wird. Ist die Gärung beendet — und man erkennt dies daran, daß bei weiterem Stehen die Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr annimmt —, so säuert man mit Salzsäure schwach an, kocht das Ganze einmal auf, gießt durch ein dichtes Kolatorium und verdampft im Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz. Die sirupöse Flüssigkeit vermischt man mit dem 6fachen Volumen Weingeist, zieht die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, seiht sie durch ein dichtes Kolatorium und zieht den Rückstand nochmals mit Alkohol aus. Hatte man den übriggebliebenen Rest des Natriumbikarbonats gewogen, so weiß man, wieviel milchsaures Natrium in der alkoholischen Lösung enthalten ist. Man stellt sich nun eine frisch bereitete Eisenchlorürlösung dar, indem man auf je 10 Tl. verbrauchten Natriumbikarbonats 16 Tl. Salzsäure mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und in diese Mischung $3\frac{1}{4}$ Tl. Eisenpulver allmählich unter schwachem Erwärmen einträgt. Nach dem Filtrieren setzt man die Eisenlösung zu der alkoholischen Natriumlaktatlösung, rührt gut durch und läßt das Gemisch in einer weithalsigen Flasche 1—2 Tage stehen. Natriumlaktat und Ferrochlorid setzen sich zu Natriumchlorid und Ferrolaktat um. Letzteres scheidet sich in Gestalt eines kristallinen Pulvers an dem unteren Teile des Gefäßes ab. Man gießt die Flüssigkeit ab, löst die Krusten mit einem Glasstabe los, bringt sie auf ein Tuch, wäscht sie mit Alkohol nach, preßt dann unter der Presse gelinde ab und läßt die zerkleinerten Prefäkuhen bei mäßiger Wärme trocknen.

Das Ferrolaktat bildet entweder grünlichweiße Krusten oder ein grünlichweißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Pulver von eigentümlichem Geruche. Es löst sich in 40 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer grünlichgelben, schwach sauer reagierenden Flüssigkeit, in welcher Ferricyankalium sofort einen starken blauen Niederschlag (Ferrosalz), Ferrocyankalium nur eine schwache Bläuung verursacht (Spuren von Ferrisalz). — Es löst sich ferner in 12 Tl. siedendem Wasser, in Weingeist ist es so gut wie unlöslich. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches und verbrennt dann schließlich unter Hinterlassung von rotem Eisenoxyd.

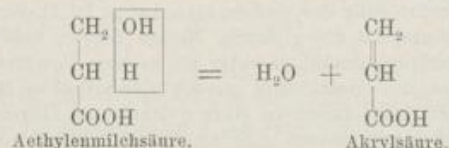
Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 50) soll sowohl auf Zusatz von Bleiacetat (Schwefelsäure, Zitronensäure, Weinsäure) als auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur schwach getrübt werden. (Ferrisalz gibt zur Abscheidung von Schwefel Veranlassung.) Ebenso soll sich die mit Salpetersäure angesäuerte wäßrige Lösung gegen Baryumchlorid- oder Silbernitratlösung indifferent verhalten (Schwefelsäure, Salzsäure). — Werden 30 ccm der wäßrigen Lösung mit 3 ccm verdünnter Schwefelsäure 10 Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so soll das Filtrat *Fehlingsche* Lösung auch in der Hitze nicht reduzieren. Eine Abscheidung von rotem Kupferoxydul würde auf Verunreinigung durch Zucker, Stärke, Dextrin schließen lassen. Das Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hat den Zweck, nicht reduzierende Kohlehydrate in reduzierenden Invertzucker zu verwandeln. — Wird das Ferrolaktat mit konz. Schwefelsäure zusammengerieben, so sollen keine Gase sich

entwickeln, auch soll die Mischung sich nicht braun färben (Zucker, Weinsäure). — Wird 1 g Eisenlaktat unter Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, so muß es ungefähr 0,27 g (27 %) Eisenoxyd hinterlassen, welchem durch kochendes Wasser nichts Wägbares entzogen wird. Der Formel $(C_2H_3O_2)_2Fe + 3H_2O$ entsprechen 27,77 % Fe_2O_3 . Dem Rückstand könnten durch Ausziehen mit Wasser Alkalien, von sorgloser Bereitung herrührend, entzogen werden.

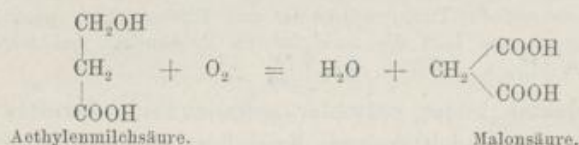
2. Aethylenmilchsäure, $CH_2.OH-CH_2COOH$, wird durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β -Jodpropionsäure erhalten.



Sie bildet gleichfalls einen sauren, nicht kristallisierbaren Sirup, unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen Milchsäure durch folgende Reaktionen: Beim Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Akrylsäure.



Bei der Oxydation liefert sie Malonsäure:



Das Zinksalz kristallisiert nicht, sondern trocknet nur zu einer gummiartigen Masse ein.

Die höheren Oxysäuren dieser Reihe haben praktisches Interesse für uns nicht, sie können daher unberücksichtigt bleiben.

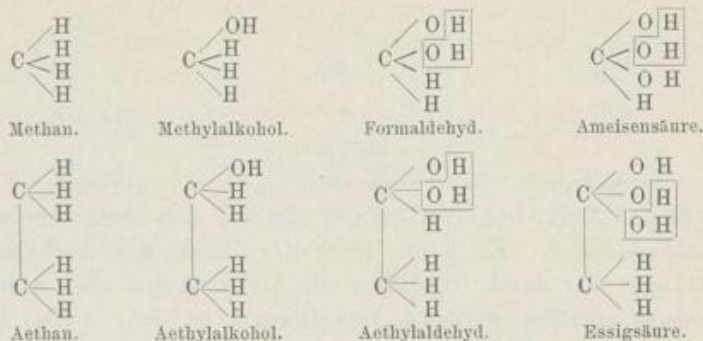
Mehrwertige Alkohole.

Ersetzen wir in den gesättigten Kohlenwasserstoffen ein H-Atom durch die OH-Gruppe, so kommen wir zu den einwertigen Alkoholen; wir werden daher erwarten können, zu den mehrwertigen Alkoholen dadurch zu gelangen, daß wir mehrere H-Atome eines Kohlenwasserstoffes durch OH-Gruppen ersetzen. Dies ist in der Tat auch der Fall, indes mit einer gewissen Einschränkung. Die Ersetzung mehrerer H-Atome durch OH-Gruppen muß nämlich an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfinden.

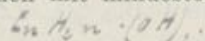
Betrachten wir einmal den umgekehrten Fall, d. h. versuchen wir mehrere Hydroxylgruppen an dem nämlichen C-Atom eintreten zu lassen. In diesem Falle tritt, da an dem gleichen C-Atom stets nur eine

H. 161
B. 35.

Hydroxylgruppe stehen kann, Wasserabspaltung ein, und wir gelangen zu einer Reihe bekannter Verbindungen.



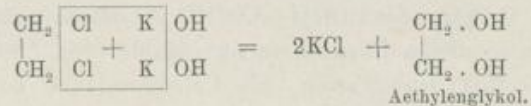
Anders liegen die Verhältnisse, falls die OH-Gruppen an verschiedene C-Atome verteilt werden. Dann aber ist es auch einleuchtend, daß der einfachste zweiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens zwei C-Atomen, der einfachste dreiwertige Alkohol sich von einem solchen mit mindestens drei C-Atomen ableiten muß.



Zweiwertige Alkohole (Glykole).

Von diesen besitzt nur ein einziger, und zwar das Aethylenglykol, praktische Wichtigkeit.

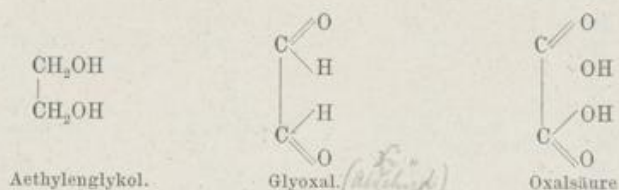
Aethylenglykol (Aethandiol), $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ oder $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$, wird durch Einwirkung von Kalilauge auf Aethylenchlorid erhalten.



Es bildet eine farblose, dicke, bei $197,5^\circ \text{C}$. siedende Flüssigkeit von süßem Geschmack. Mit Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältnisse klar mischbar, in Aether dagegen ist es nahezu unlöslich. In ihrem chemischen Verhalten folgen die zweiwertigen Alkohole vollkommen den Regeln, die wir bei den einwertigen Alkoholen kennen gelernt haben. Die primär alkoholischen Gruppen ($-\text{CH}_2\text{OH}$) gehen bei gemäßigter

Oxydation in Aldehydgruppen, $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, bei energischer Oxydation in Carboxylgruppen $-\text{COOH}$ über. Die sekundär alkoholischen Gruppen $=\text{CH}\text{OH}$ werden durch die Oxydation in Ketongruppen ($=\text{C}=\text{O}$) umgewandelt, die tertiär alkoholischen bleiben unverändert.

Oxydationsprodukte der zweiwertigen Alkohole.

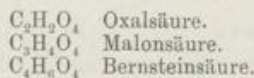


Glyoxal, $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_2$ bez. $\text{CHO}-\text{CHO}$, ist der dem Aethylenglykol entsprechende Aldehyd. Er kann durch Oxydation des Aethylenglykols, zweckmäßiger aber durch Oxydation von Aethylalkohol oder Aldehyd mit Salpetersäure erhalten werden. Das Glyoxal ist eine weiße, amorphe, zerfließliche Masse, die alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt: sie addiert mit Leichtigkeit Cyanwasserstoffsäure (s. Weinsäure) und gibt mit sauren schwefligsauren Alkalien kristallisierte Verbindungen. Durch Oxydationsmittel geht sie über in Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$.

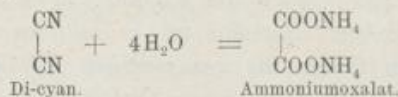
B. 52. 60.
A. 171.

Zweibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4 = \text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Die Basizität der organischen Säuren richtet sich nach der Anzahl der in ihnen vorhandenen Carboxylgruppen ($-\text{COOH}$). Die zweibasischen Säuren, als deren Typus die Oxalsäure betrachtet werden kann, enthalten demnach zwei Carboxylgruppen.



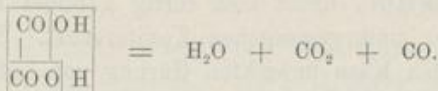
Oxalsäure, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ oder $\text{COOH}-\text{COOH}$, *Acidum oxalicum*, Kleesäure, kommt in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. So als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten, als Calciumsalz in den Wurzeln der *Rheum*arten (*Radix Rhei*). Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln des Di-cyans mit Wasser.



Ferner bildet sie sich bei der Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen, z. B. der Fette und Kohlehydrate mit Salpetersäure. So wurde sie früher durch Oxydation von Zucker mit Salpetersäure gewonnen und erhielt aus diesem Grunde den theoretisch falschen, aber unter Laien jetzt noch gebräuchlichen Namen Zuckersäure.

Gegenwärtig stellt man sie dar durch Schmelzen von Holzsägespänen (Cellulose) mit einem Gemenge von Aetzkali und Aetznatron. Die Kaliumoxalat enthaltende Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Zusatz von Aetzkalk gekocht. Man erhält schwerlösliches Calciumoxalat. Dasselbe wird durch Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

Die Oxalsäure kristallisiert mit 2 Mol. Wasser ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) in farblosen Prismen, welche an trockner Luft, noch schneller beim Erwärmen auf $100^\circ C.$ unter Wasserabgabe in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ übergehen. Sie ist in etwa 9 Thl. Wasser und auch in Alkohol löslich. Chemisch charakterisiert sie sich durch ihre reduzierenden Eigenschaften. Dieselben lassen sich darauf zurückführen, daß die Oxalsäure, besonders beim Erhitzen und unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, z. B. konz. Schwefelsäure, die Neigung hat, in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zerfallen. Letzteres wirkt reduzierend, indem es Sauerstoff aufnimmt und in Kohlensäure CO_2 übergeht.



Die reduzierenden Eigenschaften der Oxalsäure zeigen sich z. B. darin, daß sie Kaliumpermanganat entfärbt, die Superoxyde der Metalle in einfache Oxyde überführt (s. Mennige, S. 199).

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure zwei Reihen von Salzen (Oxalate), saure und neutrale. Mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammoniums sind die Oxalate fast sämtlich nahezu unlöslich.

Das neutrale Kaliumoxalat, $C_2O_4K_2 + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Kaliumkarbonat.

Das saure Kaliumoxalat, C_2O_4HK , ist in Wasser schwerer löslich. Mit überschüssiger Oxalsäure gibt es ein sog. übersaures Salz, $C_2O_4HK \cdot C_2O_4H_2 + 2H_2O$, welches unter dem Namen Kleesalz (*Oxalium*) im Handel vorkommt.

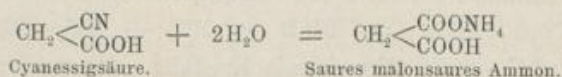
Das neutrale Ammoniumoxalat, $C_2O_4(NH_4)_2$, entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Ammoniak. Es bildet leichtlösliche rhombische Prismen und findet namentlich als Reagens auf Calciumverbindungen Verwendung.

Das neutrale Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, kommt in Pflanzenzellen sehr häufig in schönen Kristallen vor. Es bildet sich beim Versetzen von neutralen Calciumsalzlösungen mit Ammonoxalat und ist in Wasser und in Essigsäure unlöslich, dagegen in Mineralsäuren löslich. In der Analyse wird diese Reaktion zur Erkennung der Calciumverbindungen oder auch der Oxalsäure benützt.

Mercurioxalat, C_2O_4Hg , entsteht durch Auflösen von gelbem Merkurioxyd (Hydrargyrum oxydatum via humida paratum) in siedender Oxalsäurelösung. Es bildet weiße, in kaltem Wasser nahezu unlösliche Kristalle, die durch Schlag oder Stoß heftig explodieren. Das rote Merkurioxyd reagiert nicht so leicht mit Oxalsäurelösung (s. Quecksilberoxyd, S. 220).

Ferrioxalat, $(C_2O_4)_3Fe_2$, entsteht durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Oxalsäure. Es ist ein sehr leichtlösliches Salz. Auf seiner Bildung beruht die Anwendung der Oxalsäure und des Kleesalzes zum Entfernen von Eisenflecken aus Stoffen etc.

Malonsäure, $C_3O_4H_4 = CH_2 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, das höhere Homologe der Oxalsäure, wird durch Oxydation der Apfelsäure oder durch Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser erhalten:

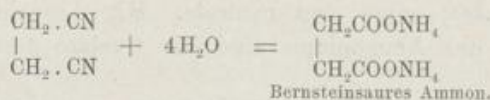


Die Malonsäure kristallisiert in bei 132° C. schmelzenden Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Sie gibt mit Basen saure und neutrale Salze, mit Alkoholen Aether. (Man verwechsle diese Säure nicht mit der Apfelsäure.)

B. 53.
H. 177. Essig. Aethylenradikal
Bernsteinsäuren, C₄O₄H₆. Man kennt zwei isomere Bernsteinsäuren.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
 Aethylenbernsteinsäure. Aethyildenbernsteinsäure.

1. Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnliche Bernsteinsäure, *Acidum succinicum*, findet sich fertig gebildet im Bernstein, dem fossilen Harze einer untergegangenen Koniferenart. Sie entsteht ferner bei der durch faulen Käse bewirkten Gärung von apfelsaurem Kalk; in geringen Mengen entsteht sie außerdem stets bei der alkoholischen Gärung und ist deshalb ein normaler Bestandteil aller Weine, mit deren Buketts sie in Zusammenhang gebracht wird. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser (daher der Name Aethylenbernsteinsäure).



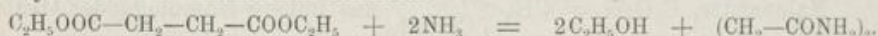
Praktisch wird sie dargestellt durch trockene Destillation von Bernstein. Man erhält sie hiebei in den Destillationsprodukten mit einem flüchtigen Oele gemischt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dieses zerstört, nicht aber die Bernsteinsäure, welche nach dieser Operation durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Reine Bernsteinsäure bildet weiße, farb- und geruchlose Kristalle (riechende Präparate sind noch mit ätherischem Oel verunreinigt), die bei 184° C. schmelzen. Sie löst sich in 25 Tl. kaltem oder 2,5 Tl. siedendem Wasser. Die wäßrige Lösung schmeckt kratzend und säuerlich.

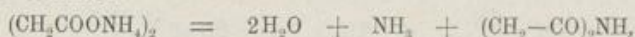
Bedeutende Mengen Bernsteinsäure werden gegenwärtig auch bei der trockenen Destillation gewisser Braunkohlenarten, in welchen sie fertig gebildet vorhanden ist, gewonnen.

Von den Salzen (Succinaten) ist besonders das Ferrisuccinat wichtig, aus dessen Lösung beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz ausfällt. Es verhält sich dieses Salz wie Ferriacetat.

Succinamid (CH₂CONH₂)₂ wird durch Behandeln des Bernsteinsäureäthylesters mit Ammoniak erhalten.

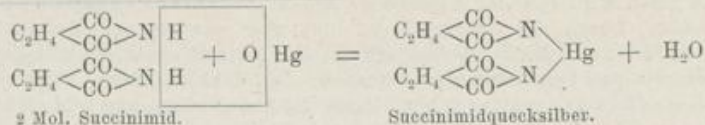


Succinimid (CH₂CO)₂NH entsteht durch rasche Destillation von bernsteinsaurem Ammon:



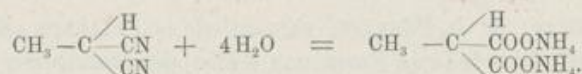
farblose, bei 287—288° schmelzende Kristalle. Die wäßrige Lösung löst

frisch gefälltes Quecksilberoxyd auf. Aus der Lösung kristallisiert



Succinimidquecksilber in farblosen Kristallen aus (vergl. S. 360).

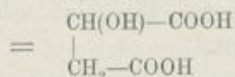
2. Die Aethylidenbernsteinsäure wird aus dem Aethylidencyanid durch Kochen mit Wasser erhalten.



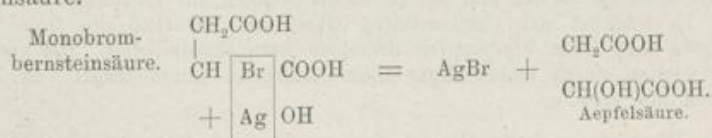
Sie hat bisher praktische Wichtigkeit nicht erlangt.

Von besonderer Wichtigkeit sind einige Derivate der Bernsteinsäure und zwar: Monoxybernsteinsäure oder Aepfelsäure, Bioxybernsteinsäure oder Weinsäure und Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure.

Monoxybernsteinsäure, $\text{C}_4\text{O}_5\text{H}_6$ (Butanoldisäure), Aepfelsäure, *Acidum malicum* (nicht zu verwechseln mit Malonsäure!)



ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet und kommt teils frei, teils an Basen, namentlich Kalk, gebunden im Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (von *Sorbus aucuparia*), in den Aepfeln, Kirschen, Berberitzen, in den Tabaksblättern und anderwärts mehr vor. Synthetisch kann sie erhalten werden durch Behandeln der Asparaginsäure mit salpetriger Säure oder durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure.

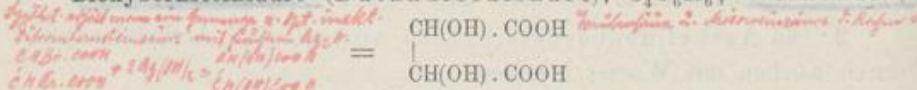


Praktisch wird sie dargestellt aus dem Saft der Vogelbeeren, indem man das Bleisalz bildet und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie stellt undeutlich ausgebildete, leicht zerfließliche, büschelförmige Kristalle dar. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°), die künstlich dargestellte ist inaktiv (0°). Von den Salzen der Aepfelsäure hat praktisches Interesse das äpfelsaure Eisen, welches einen Bestandteil des *Extractum Ferri pomatum* ausmacht.

Extractum Ferri pomatum. Zur Darstellung werden 50 Tl. saurer, reifer Aepfel durch Stoßen oder Quetschen in einen Brei verwandelt und dieser ausgepreßt. Mit dem so erhaltenen Saft wird sofort 1 Tl. Eisenpulver auf dem Dampfbade erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar ist. Hierauf ersetzt man das verdampfte Wasser durch destilliertes, läßt einige Tage zum Absetzen stehen und

dampft die filtrierte Flüssigkeit zur Konsistenz eines dicken Extraktes ein. — Das metallische Eisen wird von der Aepfelsäure des Aepfelsaftes ursprünglich zu Ferrimalat gelöst. Durch den Sauerstoff der Luft aber wandelt sich dieses allmählich in Ferrimalat um. Außer diesem enthält das Extrakt noch wechselnde Mengen von milchsaurem und bernsteinsaurem Eisensalz. Die dunkle Färbung rührt von einem Gehalte an gerbsaurem Eisen her. Ueber die Eisenbestimmung s. Maßanalyse.

5. 66.
11. 203.
Bioxybernsteinsäure (Butandioldisäure), $C_4O_6H_6$, Weinsäure.



Weinsteinsäure, ist in Pflanzen, namentlich in Früchten sehr verbreitet und kommt teils frei, teils in Form von Kali- oder Kalksalzen vor, z. B. in den Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, im Kraute von *Taraxacum officinale*. Sie ist in vier verschiedenen Modifikationen, sog. physikalischen Isomeren, bekannt.

- | | | | |
|--------------------|----|-----------------------|----|
| 1. Rechtsweinsäure | r° | 3. Linksweinsäure | l° |
| 2. Traubensäure | o° | 4. Inaktive Weinsäure | 0° |

1. Rechtsweinsäure, *Acidum tartaricum*, ist die natürlich vorkommende und wichtigste. Sie wird schlechthin Weinsäure oder Weinsteinensäure genannt.

Darstellung. Der frische Traubensaft (Most) enthält die sauren weinsauren Salze des Kalium und des Calcium im gelösten Zustande. Wird jedoch infolge der Gärung des Mostes die Flüssigkeit alkoholhaltig, so scheiden sich diese Salze in den Lagerfässern ab und inkrustieren diese. Von Zeit zu Zeit werden die entstandenen Krusten aus den Lagerfässern herausgeschlagen; sie kommen als roher Weinstein in den Handel. Zur Gewinnung der Weinsäure wird der Weinstein mit Wasser und Kreide gekocht, wodurch sich schwerlösliches neutrales Calciumtartrat und leichtlösliches neutrales Kaliumtartrat bilden. Letzteres wird durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls in das schwerlösliche Calciumtartrat verwandelt. Das gesammelte Calciumtartrat wird mit Wasser gewaschen und hierauf in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es scheidet sich Calciumsulfat (Gips) aus, während die freie Säure in Lösung geht und beim Verdampfen derselben herauskristallisiert. Die gewonnenen Kristalle werden durch mehrmaliges Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle farblos und rein erhalten.

Die Weinsäure kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, rein sauer schmeckenden Prismen, die luftbeständig sind und beim Erhitzen einen karamelartigen Geruch verbreiten. Sie ist in 0,8 Tl. Wasser und in 2,5 Tl. Spiritus, auch in 50 Tl. Aether löslich.

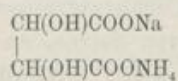
Die wäßrige Lösung (1 = 3) gibt auf Zusatz von Kaliumacetat einen weißen kristallinen Niederschlag von Kaliumbitartrat (*Tartarus depuratus*). Mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, gibt sie einen ursprünglich flockigen, später kristallinisch werdenden Niederschlag von neutralem Calciumtartrat, welcher sowohl durch Ammoniumchlorid als auch durch Natronlauge gelöst wird. Beim Kochen der durch Natronlauge bewirkten Lösung entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der beim Erkalten wieder verschwindet. (Die Natronlauge muß kohlenstofffrei sein, sonst gibt sie zur Bildung von unlöslichem Calciumkarbonat Veranlassung.)

Die Rechtsweinsäure lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°).

Prüfung. Die 10%ige wäßrige Lösung soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium) getrübt werden. — Die mit Ammoniakflüssigkeit neutralisierte, aber noch schwach sauer reagierende 10%ige Lösung der Weinsäure soll durch Gipslösung nicht getrübt (Traubensäure s. d.) werden. Löst man 5 g Weinsäure in 10 ccm Wasser, stumpft die Lösung mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion ab und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so soll sie nicht verändert werden (dunkle Färbung = Blei oder Kupfer). — 0,5 g Weinsäure sollen beim Verbrennen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (unorganische Vereinigungen).

Die Hauptanwendung findet die Weinsäure in der Therapie, und zwar zu Brausepulvern, außerdem dient sie in der Färberei als Aetzbeize für Türkischrot.

2. Traubensäure. Erhitzt man gewöhnliche r° Weinsäure mit $\frac{1}{2}$ Tl. Wasser auf $170-180^{\circ}$ C., so geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure über, aus welchem man durch Kristallisation die weniger leicht lösliche Traubensäure isolieren kann. Diese wirkt auf polarisiertes Licht nicht ein, sie ist optisch inaktiv und charakterisiert sich chemisch dadurch, daß ihre Salze schwerer löslich sind, als die der übrigen Weinsäuren. So bringt z. B. Traubensäure in Gipswasser einen starken Niederschlag von traubensaurem Calcium hervor. (Gewöhnliche Weinsäure tut das nicht.) Stellt man sich das Natriumammoniumdoppelsalz

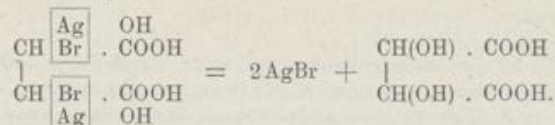


der Traubensäure dar, so erhält man große rhombische Kristalle, die eine bestimmte hemiedrische Fläche zum Teil rechts, zum Teil links tragen, sich also wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sondert man durch mechanisches Auslesen diese Kristalle, so geben beim Zersetzen mit Schwefelsäure diejenigen, welche die hemiedrische Fläche nach rechts tragen, Rechtsweinsäure, die anderen Linksweinsäure. Demnach ist also die Traubensäure eine Verbindung von Links- und Rechtsweinsäure. Man hat übrigens durch Zusammenkristallisieren von r° und l° Weinsäure in der Tat inaktive Traubensäure erhalten.

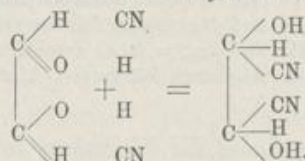
3. Linksweinsäure wird durch Zersetzen der nach links gewendeten Kristalle des Natriumammoniumdoppelsalzes der Traubensäure mit Schwefelsäure erhalten. Sie ist der gewöhnlichen Weinsäure sehr ähnlich; ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit wie die der gewöhnlichen Weinsäure. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab (l°).

4. Inaktive oder Mesoweinsäure. Alle synthetisch dargestellte Weinsäure ist inaktiv. Man kann sie erhalten:

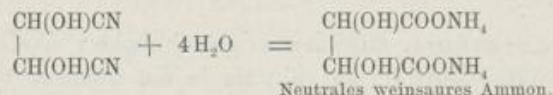
1. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure



2. Man läßt Cyanwasserstoffsäure auf Glyoxal einwirken.



Es bildet sich das zugehörige Cyanid, aus dem durch Kochen mit Wasser Weinsäure entsteht.

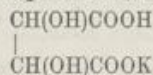


Die inaktive Weinsäure charakterisiert sich durch die größere Löslichkeit ihrer Salze, namentlich des sauren Kalium- und Calciumsalzes. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ab, kann aber nicht wie die Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt werden.

Salze der gewöhnlichen r⁰ Weinsäure.

Die Weinsäure enthält 2 Carboxylgruppen, ist also eine zweibasische Säure. Sie gibt zwei Reihen von Salzen, saure (primäre) und neutrale (sekundäre), außerdem noch schön kristallisierte Doppelsalze durch Vertretung der beiden Wasserstoffatome durch verschiedene Metallatome. — Die Salze heißen „Tartrate“.

Kaliumbitartrat, *Tartarus depuratus*, saures Kaliumtartrat,



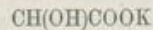
kommt in den Weintrauben vor und scheidet sich bei der Gärung des Mostes mit dem sauren Calciumtartrat zusammen als roher Weinstein in den Lagerfässern ab. Aus diesem gewinnt man durch einen Reinigungsprozeß den officinellen Weinstein, *Tartarus depuratus* oder *Cremor Tartari*. Zu diesem Zwecke löst man den rohen Weinstein in heißem Wasser, entfernt durch Kochen mit Tonerde, Eiweiß oder Tierkohle den Weinfarbstoff und läßt die Lösung kristallisieren, während man sie mittels eines Rührwerkes in Bewegung erhält. Man erhält so keine großen Kristalle, sondern ein leichter zu reinigendes Kristallmehl. Um aus diesem die letzten Spuren von Calciumtartrat zu entfernen, wäscht man es mit dünner Salzsäure, schließlich mit Wasser aus und schleudert den Rückstand in Zentrifugen aus.

Der gereinigte Weinstein bildet ein weißes, kristallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes Pulver. (Die Kristalle sind sehr hart.) Er löst sich in 192 Tl. kaltem oder 20 Tl. siedendem Wasser auf, in Weingeist ist er unlöslich. In Kaliumkarbonatlösung oder Kalilauge ist er, im ersteren Falle unter Aufbrausen, löslich; es bilden sich dabei die leichtlöslichen neutralen Tartrate. Beim Erhitzen verkohlt er unter Verbreitung von Karamelgeruch und hinterläßt einen grauschwarzen Rückstand (von Kaliumkarbonat und Kohle). Derselbe gibt beim Ausziehen mit Wasser ein alkali-

sches Filtrat. Versetzt man dieses mit einem Ueberschuß von Weinsäure, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure wiederum Kaliumbitartrat, welches sich durch seine Löslichkeit in Kalilauge charakterisiert.

Prüfung. Werden 5 g Weinstein mit 100 ccm Wasser geschüttelt, so soll das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitrat nicht verändert werden (Schwefelsäure) und auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. (Geringe Mengen Chlor sind zugelassen.) Die Lösung von 1 g Weinstein in Ammoniakflüssigkeit soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. (Grüne Färbung würde Eisen anzeigen.) — Wird 1 g des Weinstein mit 5 ccm verdünnter Essigsäure übergossen und unter bisweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde beiseite gestellt, hierauf mit 25 ccm Wasser vermischt, so soll das Filtrat auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute keine Trübung zeigen, andernfalls überschreite der Kalkgehalt die erlaubten Grenzen. — Beim Erwärmen soll der Weinstein keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten, er sei also frei von Ammoniaksalzen.

Kaliumtartrat, neutrales, *Kalium tartaricum*.



wird durch Neutralisieren von Weinsäure oder Weinstein mit reinem Kaliumkarbonat erhalten. Es kristallisiert in großen, luftbeständigen, farblosen, beim Schütteln hell klingenden Kristallen, die sich in 0,7 Tl. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, in Weingeist aber nur wenig lösen. Beim Erhitzen verkohlen sie unter Verbreitung von Karamelgeruch; der Rückstand besitzt alkalische Reaktion und erteilt der farblosen Flamme die charakteristische violette Kaliumfärbung. — In der konzentrierten wäßrigen Lösung des Kaliumtartrates entsteht auf Zusatz verdünnter Essigsäure ein weißer kristallinischer Niederschlag (von Kaliumbitartrat), der im Ueberschuß von Essigsäure nicht löslich ist, dagegen von Salzsäure und auch von Natronlauge gelöst wird.

Prüfung. Wie unter Kaliumbitartrat angegeben.

Natriumbitartrat, saures Natriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in rhombischen Säulen und ist in Wasser schwer löslich.

Natriumtartrat, neutrales, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, kristallisiert in Nadeln oder Säulen und ist in etwa 3 Tl. Wasser mittlerer Temperatur löslich.

Calciumtartrat, neutrales, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, ist im Traubensaft enthalten und in Wasser sehr schwer löslich. In Ammoniak, Ammoniaksalzen oder Natronlauge ist es löslich. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung scheidet es sich gallertförmig aus, löst sich aber während des Erkaltens wieder (s. S. 372).

Von Doppelsalzen der Weinsäure sind die nachstehenden von praktischer Wichtigkeit.

Kaliumnatriumtartrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4\text{H}_2\text{O}$, *Tartarus natronatus*, Seignettesalz. Man übergießt 10 Tl. gepulverten Weinstein mit 50 Tl. Wasser und fügt 7,6 bis 8 Tl. kristallisierter Soda hinzu. Unter Entweichen von Kohlensäure findet allmählich die Bildung des Seignettesalzes statt. Sobald alles gelöst ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, läßt absetzen und filtriert die erkaltete Flüssigkeit. Ein geringer weißer Niederschlag rührt von Calciumkarbonat her, da kein Weinstein des Handels absolut kalkfrei ist. Das Filtrat engt man etwas ein und bringt es zur Kristallisation. Aus den Mutterlaugen können durch Eindampfen noch ziemlich reine Kristalle erhalten werden.

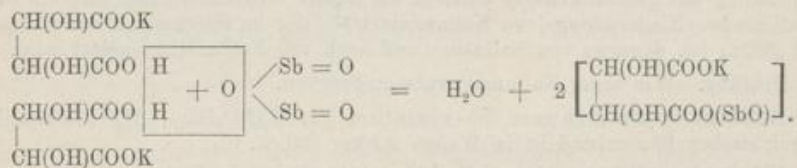
Das Seignettesalz kristallisiert in großen, farblosen, durchsichtigen Kristallen, die von 1,4 Tl. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. In dieser Lösung bringt verdünnte Essigsäure einen weißen kristallinischen Niederschlag (von Kaliumbitartrat) hervor, der in Salzsäure und auch in Natronlauge leicht löslich ist. Im Wasserbade erhitzt, schmelzen die Kristalle zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei verstärkter Hitze (über freier Flamme) Wasser verliert und unter Verbreitung von Karamelgeruch zu einer kohligen Masse wird. Wird diese mit Wasser ausgezogen,

so resultiert eine alkalische Flüssigkeit (enthält Kalium- und Natriumkarbonat), die nach dem Filtrieren und Eindampfen einen weißen Rückstand hinterläßt, welcher der farblosen Flamme die charakteristische gelbe Natriumfärbung erteilt (die violette Kaliumflamme wird verdeckt).

Prüfung. Löst man 1 g Kaliumnatriumtartrat in 10 ccm Wasser, fügt 5 ccm verdünnte Essigsäure hinzu, schüttelt und filtriert von dem ausgeschiedenen Kristallmehl ab, so soll das mit gleichen Teilen Wasser versetzte Filtrat durch 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute nicht verändert werden (Calciumverbindungen, von denen Spuren zugelassen sind). — Die 5%ige wäßrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Eisen wird durch grünschwarze Färbung erkannt), noch durch Ammoniumoxalat (Kalk) verändert werden. — Wird durch Zusatz von Salpetersäure die Weinsäure als unlöslicher Weinstein abgeschieden, so darf das Filtrat durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert und durch Silbernitrat nur sehr schwach getrübt werden (Chlor). Beim Erwärmen mit Natronlauge soll das Seignettesalz keinen Geruch nach Ammoniak verbreiten.

Antimonylkaliumtartrat, weinsaures Antimonylkalium, $C_4H_4(SbO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, Brechweinstein, *Tartarus stibiatus*.

Zur Darstellung trägt man in 60 Tl. heißen destillierten Wassers eine innige Mischung von 5 Tl. Antimontrioxyd Sb_2O_3 (welches durch Füllen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat in der Hitze erhalten wurde, s. Antimon) und 6 Tl. kalkfreiem Weinstein ein. Ist vollständige Lösung erfolgt, so erhitzt man noch kurze Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, filtriert noch heiß, dampft das Filtrat bis zum Salzhäutchen ein und läßt es dann langsam erkalten. Der Vorgang ist folgender: 2 Mol. Kaliumbitartrat vereinigen sich mit 1 Mol. Antimontrioxyd unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zu 2 Mol. Brechweinstein.



Da der von der metaantimonigen Säure $Sb \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ sich ableitende Rest $-Sb=O$ der Antimonylrest heißt, so erhält der Brechweinstein den Namen „weinsaures Antimonylkalium“ (s. S. 125).

Der Brechweinstein kristallisiert in glänzenden, farblosen, durchsichtigen, allmählich etwas verwitternden Kristallen mit $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser. Er löst sich in 17 Tl. kaltem oder 3 Tl. heißem Wasser, in Weingeist ist er unlöslich. Beim Erhitzen verkohlt er wegen seines Gehaltes an Weinsäure. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, ihr Geschmack ist anfangs süßlich, später widerlich metallisch. Auf Zusatz von Kalkwasser gibt sie einen weißen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumtartrat. In der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoff ein roter Niederschlag von Antimontrisulfid Sb_2S_3 .

Der Brechweinstein findet seiner Erbrechen erregenden Eigenschaften wegen in der Therapie Verwendung. In der Technik dient er namentlich als Beizmittel in Färbereien.

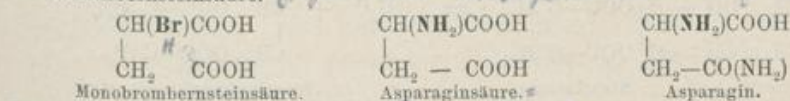
Prüfung. Wird 1 g gepulverter Brechweinstein mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Verlaufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Der Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus*, der durch Eindampfen einer Lösung von Weinstein und Borax erhalten wird, ist keine chemische Verbindung, sondern eine galenische Mischung.

Reaktionen der Weinsäure und ihrer Salze.

Die Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen unter Verbreitung eines karamelartigen Geruches. Aus den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden hinterbleiben dabei kohlen saure Salze. — Die Weinsäure hat die Eigenschaft, auf gewisse Metalloxyde lösend zu wirken; so löst sie z. B. basische Antimonverbindungen mit Leichtigkeit, nicht aber die entsprechenden Wismutsalze. — Sie verhindert, ebenso auch ihre Salze, die Fällung von Kupfer durch Kalihydrat oder Natronhydrat (Fehlingsche Lösung), die Fällung von Eisen durch ätzende Alkalien und durch Schwefelammonium.

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$, Amidobernsteinsäure, entsteht durch Kochen des Asparagins mit Säuren oder Alkalien oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobrombernsteinsäure. *Hydrargyrum Asparaginicum ist ein Amidogenoffe H. 164.*



Schwer lösliche, farblose Kristalle. *Amidobrombernsteinsäure.*

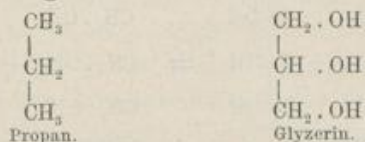
Asparagin, das Amid der Asparaginsäure, ist im Spargel, in den süßen Mandeln, Runkelrüben, in der Eibisch- und Süßholzwurzel und anderweitig mehr enthalten. Es löst Quecksilberoxyd auf. *Hydrargyrum asparaginicum* (s. S. 371).

Dreiwertige Verbindungen.

Dreiwertige Alkohole.

Die dreiwertigen Alkohole leiten sich analog den zweiwertigen (s. S. 367) von Kohlenwasserstoffen dadurch ab, daß drei an verschiedenen C-Atomen stehende Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen — OH ersetzt werden. Es wird daher der einfachste, überhaupt mögliche dreiwertige Alkohol sich von einem Kohlenwasserstoff mit mindestens drei C-Atomen herleiten.

In der Tat ist auch der vom Propan C_3H_8 sich ableitende dreiwertige Alkohol $C_3H_5(\text{OH})_3$ bekannt. Es ist der unter dem Namen Glycerin allgemein bekannte Körper. Seine Ableitung vom Propan ist in nachstehender einfacher Weise möglich:



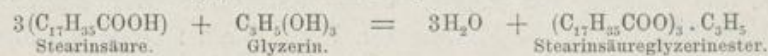
Glycerin, $C_3H_5(\text{OH})_3$ (Propantriol), Trioxypropan, *Glycerinum*, Oelsüß, bildet an Fettsäuren gebunden (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure u. s. w.) als Fettsäureglyzerinester den Hauptbestandteil der vegetabilischen und animalischen Fette. Bisher sind in den Fetten und Oelen im allgemeinen neutrale Fettsäureglyzerinäther beobachtet worden, nur in

H. 34.

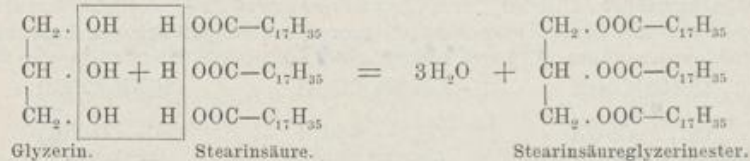
H. 164.

wenigen Fällen sind neben diesen auch freie Fettsäuren in den Fetten und Oelen vorhanden. — Das Glycerin bildet sich ferner in kleinen Mengen auf noch unaufgeklärte Weise bei der alkoholischen Gärung; es ist daher ein normaler Bestandteil unserer gegorenen Getränke. (Naturwein enthält 0,5 bis 0,8% Glycerin.)

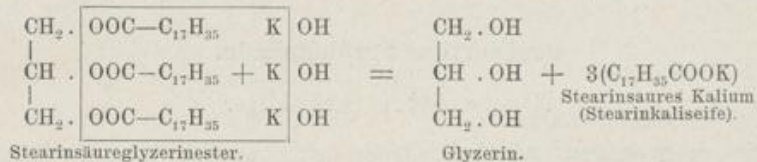
Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Glycerins bilden die natürlich vorkommenden Fette und Oele. Dieselben sind, wie schon erwähnt, neutrale Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Für ihre Zusammensetzung soll hier der Stearinsäureglyzerinester als Beispiel dienen.



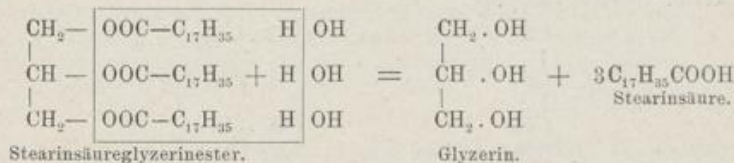
Die Bildung des letzteren ließe sich graphisch wie nachstehend veranschaulichen



Durch Kochen mit ätzenden Basen, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Pb(OH)₂ werden die Fettsäureglyzerinester (also die Fette und Oele) gespalten oder „verseift“; es bilden sich hierbei der zugehörige Alkohol (das Glycerin) und die betreffenden Salze der Fettsäuren (K, Na, Ca-Salze = Seifen, Pb-Salz = Pfäster).



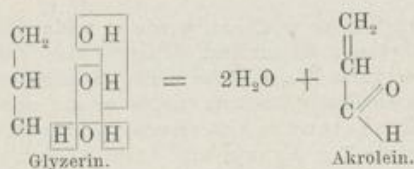
In der Tat wurde das Glycerin früher ausschließlich in der Weise gewonnen, daß man die Fette und Oele mit starken Basen verseifte. Die von den erhaltenen Seifen getrennte Unterlauge wurde eingeengt und aus ihr das Glycerin durch Destillation abgeschieden. Diese Methode kommt indessen jetzt nur noch in denjenigen Fällen in Betracht, in denen das Glycerin als Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation (Saponifikationsglycerin) gewonnen wird. — Die weitaus größten Mengen werden augenblicklich bei der Stearinsäurefabrikation (zu Stearinkerzen) erhalten. Es werden die Fette hierbei nicht mit ätzenden Alkalien, sondern durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Dies hat den Vorteil, daß nicht die Seifen, aus denen man früher durch mineralische Säuren die Fettsäuren abschied, erhalten werden, sondern direkt die Fettsäuren selbst.



Die nach dem Verseifungsprozeß mit Wasserdampf auf der Unterlauge schwimmenden freien Fettsäuren werden mechanisch entfernt. Die Unterlauge wird bei niedriger Temperatur (im Vakuum) eingedampft, bis sie das spez. Gewicht 1,15 zeigt, alsdann mittels gespannter Wasserdämpfe auf 110° C. erhitzt. Es destillieren nun mit dem Wasser bei dieser Temperatur alle flüchtigen Fettsäuren über. Sobald das Destillat nicht mehr sauer reagiert, wird die Temperatur der überhitzten Wasser-

dämpfe auf 180° C. gesteigert. Es destilliert nun mit den übergehenden Wasserdämpfen reines Glyzerin. Durch systematische Kühlvorrichtungen gelingt es, in dem ersten Kühlbehälter fast wasserfreies reines Glyzerin zu kondensieren, die nächsten Kühlbehälter enthalten mehr oder minder wasserhaltiges Glyzerin, welches durch Erhitzen im Vakuum konzentriert wird. — Früher versuchte man, durch chemische Agentien (Oxalsäure, Schwefelsäure etc.) das bei der Verseifung mit Basen (Kalk) gewonnene Glyzerin zu reinigen; er hat sich aber herausgestellt, daß ein wirkliches reines Präparat nur durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhalten werden kann.

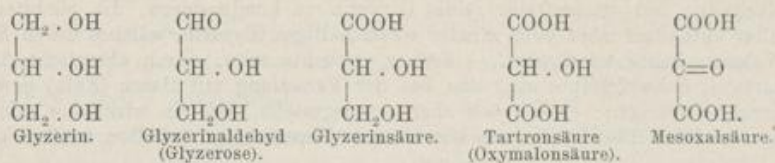
Das reine, wasserfreie Glyzerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit von rein süßem Geschmack. Sein spez. Gewicht ist = 1,264 bei 15° C. An der Luft verändert es sich chemisch nicht, es zieht aber allmählich Feuchtigkeit an und wird spezifisch leichter. Die hygroskopischen Eigenschaften des Glyzerins sind der Grund, weshalb dasselbe, auf die Haut gebracht, lästiges Brennen erzeugt; zum kosmetischen Gebrauch sollte daher stets nur verdünntes Glyzerin (mit 30% H₂O) abgegeben werden. Aus dem gleichen Grunde dient das Glyzerin als Konservierungsmittel für mancherlei Präparate; es entzieht den Geweben Wasser und macht dadurch Fäulnis unmöglich. — Stark abgekühltes reines Glyzerin erstarrt, namentlich wenn es häufigen Erschütterungen ausgesetzt war, bisweilen zu einer einzigen Kristallmasse. Ein Glyzerinkristall genügt, um eine große Quantität abgekühlten Glyzerins beim Hineinwerfen augenblicklich kristallinisch erstarren zu lassen. — In ganz reinem Zustande kann das Glyzerin ohne Zersetzung erhitzt werden; es destilliert dann bei 290° C. Enthält es aber auch nur geringe Mengen von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen schon unterhalb 290° C. in Akrolein und Wasser.



Der Glyzerindampf ist brennbar (man kann Glyzerin mittels Dochtes in Lampen brennen), ebenso die Zersetzungsprodukte des Glyzerins, so daß sowohl beim Verflüchtigen als auch beim Verbrennen das Glyzerin keinen Rückstand hinterläßt. Mit Wasser oder Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen; nicht aber mit Aether, Chloroform und fetten Oelen. Für eine ganze Reihe von Substanzen erweist es sich als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, z. B. für Karbolsäure, Salizylsäure, Alkaloide, Kupferhydroxyd, Wismuthydroxyd, Bleihydroxyd, Eisenhydroxyd u. a. m.

Bei der Oxydation bleibt der Charakter der im Glyzerin enthaltenen alkoholischen Gruppen vollkommen gewahrt: Die beiden primär-alkoholischen Gruppen gehen in Karboxylgruppen, die sekundär-alkoholische Gruppe geht in die Ketongruppe über.

Oxydationsprodukte des Glyzerins.



Die wertvollen Eigenschaften des Glyzerins, nämlich: daß es namentlich in wasserhaltigem Zustande nicht fest wird, daß es ferner weder verdampft noch an der Luft sich verändert, außerdem seine konservierenden Eigenschaften, haben es zu einem in vielen Zweigen der Technik gebrauchten Konsumartikel gemacht. Man benützt es u. a. zum Füllen der Gasuhren; als Zusatz zum Modellierton, um das Erhärten desselben zu verhindern; als Zusatz zu Pergamentpapier, um dasselbe geschmeidig zu machen; als Zusatz zu kosmetischen Präparaten; als Schmiermaterial für Uhren etc.; zum Konservieren und Einschließen von anatomischen bezw. mikroskopischen Präparaten; zum Konservieren von Arzneistoffen, z. B. Lymphe; zur Aufnahme von Fermenten, z. B. Pepsin. Mit Leim zusammen dient es zur Herstellung von Massen für Buchdruckerwalzen und für Hektographen; mit Mennige oder Bleiglätte gibt es Kitte von großer Plastizität. Von hervorragender Wichtigkeit ist es endlich für die Fabrikation von Nitroglyzerin und Dynamit. Das Glyzerin des Arzneibuches ist reines, 14—16 % Wasser enthaltendes Glyzerin. Es verhält sich im allgemeinen ebenso wie das besprochene wasserfreie Präparat. Sein spez. Gewicht ist = 1,225—1,235.

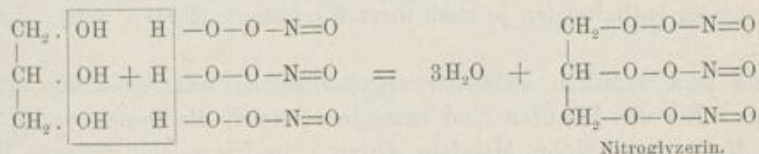
Prüfung. Mit 5 Thl. Wasser verdünnt, werde es weder durch Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei), noch durch Silbernitrat (Chlor) oder Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Ammoniumoxalat (Kalk) oder Calciumchloridlösung (Oxalsäure) verändert. — In einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und entzündet, sollen 5 g Glyzerin, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verbrennen (Calcium, Alkalien). — Wird eine Mischung aus 1 g Glyzerin und 1 ccm Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten in der Mischung weder eine Färbung, noch eine braunschwarze Ausscheidung stattfinden (Akrolein, arsenige Säure). — Wird 1 ccm Glyzerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen). — 1 ccm Glyzerin mit 1 ccm Natronlauge erhitzt, soll sich weder bräunen (Zucker), noch Ammoniakgeruch oder Leimgeruch verbreiten (Ammoniaksalze, tierische Substanzen). — Mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt, soll es keinen ranzigen Geruch geben (Buttersäure).

Man hüte sich, unverdünntes Glyzerin mit leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie *Kalium permanganicum*, *Acidum chromicum*, *Acidum nitricum*, zusammen zu mischen, da die Oxydationen leicht unter Explosion verlaufen! Ist eine solche Mischung nicht zu umgehen, so bewerkstellige man sie unter starker Abkühlung mit Eis oder einer Kältemischung.

Nitroglyzerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$. Man trägt in ein kalt gehaltenes *Salpetersäureglyzerinester*.

misch von 6 Tl. Nordhäuser Schwefelsäure und 2 Tl. rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen 1 Tl. Glycerin ein. Ist das Ganze innig gemischt, so läßt man es etwa 10 Minuten stehen und gießt es in die 6—7fache Menge kalten Wassers. Das gebildete Nitroglycerin sinkt zu Boden und kann durch Auswaschen weiter gereinigt werden.

Der Name Nitroglycerin für diese Verbindung ist ein falscher. Dieselbe ist kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureester des Glycerins. Die Reaktion verläuft wie folgt:



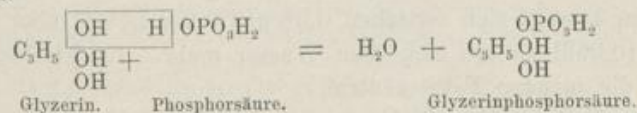
Dies wird dadurch bewiesen, daß das Nitroglycerin durch Aetzalkalien in Glycerin und Salpetersäure gespalten wird; ein Verhalten, das keinem Nitroderivat eigen ist; vergl. S. 329.

In reinem Zustande explodiert das Nitroglycerin nur durch Stoß und Schlag, in unreinem aber bisweilen freiwillig ohne jede äußere Veranlassung. Es ist aus diesem Grunde vom Bahntransport ausgeschlossen und muß stets an Ort und Stelle bereitet werden. Dynamit ist mit etwa dem 3fachen seines Gewichtes Nitroglycerin imprägnierte Infusorienerde (Kieselgur). Es hat den Vorzug, durch Schlag nicht zu explodieren, es entzündet sich nur durch künstliche Zündung. Da seine Wirkung etwa die 8fache des Schießpulvers ist, da es ferner durch Feuchtigkeit nicht leidet, so findet es in der Sprengtechnik ausgedehnte Verwendung.

In der Therapie führt das Nitroglycerin auch die Namen *Glonoïn* und *Angioneurosin*.

Glycerinphosphorsäure, *Acidum glycerino-phosphoricum*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$. Diese Säure entsteht durch längeres Erhitzen von Glycerin mit glazialer Phosphorsäure (Metaphosphorsäure) auf 110°C . Diese Säure ist zur Zeit nur in wäßriger Lösung bekannt. Arzneiliche Verwendung finden mehrere Salze dieser übrigens zweibasischen Säure, z. B. das Kalksalz, Eisensalz, Natriumsalz, Lithiumsalz.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Glycerinphosphorsäure dadurch, daß ihre wäßrige Lösung in der Kälte durch Ammoniummolybdänat nicht gefällt wird. Beim Erwärmen zerfällt die Säure in Glycerin und Phosphorsäure, und alsdann tritt natürlich auch die Molybdänreaktion ein.



Fette und Oele.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind es neutrale Ester des Glycerins mit kohlenstoffreichen organischen Säuren. Vorzugsweise sind in ihnen enthalten Glycerinester der Palmitinsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$, Stearin-

säure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Außerdem kommen vor Glycerinester der Myristinsäure, Laurinsäure, Kaprinsäure, Kaprylsäure, Kapronsäure, Buttersäure, ferner der Erukasäure, Tiglinsäure, Leinölsäure, Rizinusölsäure u. a. m.

Palmitinsäure und Stearinsäure bilden Glycerinester von mehr fester Konsistenz; der Oelsäureglycerinester dagegen hat ölige Beschaffenheit. Man pflegt daher „Oele“ die an Oelsäureglycerinester reichen, flüssigen Fette zu nennen, während die mehr Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester enthaltenden je nach ihrer Konsistenz „Fette“ oder „Talge“ heißen.

Sie sind sämtlich entweder vegetabilischen oder animalischen Ursprungs. Bei den Pflanzen sind besonders öereich die Samen und Früchte (Senf, Raps, Lein, Mohn, Mandeln, Oliven), im Tierreiche dagegen liefern die verschiedensten Organe Fett.

Die Gewinnung erfolgt namentlich bei den animalischen Fetten durch Ausschmelzen der zerkleinerten, fetthaltigen Gewebe. Die vegetabilischen Fette werden entweder durch kalte oder warme Pressung der zerkleinerten Rohmaterialien erhalten, in neuerer Zeit gewinnt man sie auch durch Extraktion der letzteren mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff.

In reinem Zustande sind alle Fette farblos; die natürlich vorkommenden sind jedoch häufig durch gewisse andere Substanzen gefärbt, z. B. durch Chlorophyll, (Oleum Olivarum viride, Oleum Lauri), ferner durch Gallenfarbstoffe (Bärenfett). Der Farbstoff des Lebertrans (Lipochrom) ist noch nicht näher bekannt. Die animalischen Fette enthalten häufig noch Cholesterin, einen zur aromatischen Reihe gerechneten Alkohol. Sie lösen sich sämtlich in Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform, Aether, Benzol. In Alkohol sind sie nur wenig löslich, die festen Fette können aus Alkohol kristallisiert werden. In Wasser sind sie unlöslich; sie werden durch dieses aber in kürzerer oder längerer Zeit unter Bildung freier Säuren und Glycerin (s. S. 378) zerlegt¹⁾. Wenn im Verlaufe der Aufbewahrung der Fette unangenehmer Geruch auftritt, so bezeichnet man diesen Verseifungsvorgang mit dem Ausdruck „Ranzigwerden“. Das spez. Gewicht aller Fette und Oele ist geringer als das des Wassers; das der meisten bewegt sich zwischen 0,92 und 0,93, Leinöl aber (0,940) und Rizinusöl (0,963) nähern sich dem Wasser mehr. In frischem Zustande reagieren die meisten Fette neutral.

Einige Fette, namentlich einige vegetabilische Oele, z. B. Leinöl, Mohnöl, Nußöl, haben die Eigenschaft, der Luft ausgesetzt, sich zu verdicken und allmählich einen elastischen Firnis zu geben. Diese bezeichnet

¹⁾ Die Zerlegung der Fette in Glycerin und die zugehörigen Fettsäuren erfolgt nach neueren Beobachtungen auch durch gewisse Fermente, wodurch die Resorption der Fette durch den tierischen Organismus einigermassen verständlich wird.

man mit dem Namen der trocknenden Oele. Bei diesem Vorgang wird unzweifelhaft Sauerstoff aufgenommen, Genaueres ist jedoch hierüber nicht bekannt.

Die Fette können unzersetzt nicht destilliert werden; bei zu hohem Erhitzen zersetzen sie sich namentlich unter Bildung von Akrolein (s. S. 340 u. 379), „sie brennen an“ und nehmen dann einen eigentümlichen Bratengeruch an. Durch Kochen mit Alkalien, Bleioxyd und anderen Basen werden alle Fette verseift, d. h. es entstehen die Salze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin.

Analytisches. Die Methoden zur Kennzeichnung der verschiedenen Fette und Oele haben während der letzten 20 Jahre wesentliche Bereicherung dadurch erfahren, daß quantitative Methoden zur Bestimmung gewisser Konstanten eingeführt worden sind.

Säurezahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Neutralisation der in 1 g Fett oder Oel enthaltenen freien Fettsäuren verbraucht werden.

Esterzahl. Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd (KOH) zur Verseifung der in 1 g Fett oder Oel enthaltenen Ester verbraucht werden. — Enthält also ein Fett oder Oel neben Estern noch freie Fettsäuren, so wird zunächst festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd diese zur Neutralisation in der Gewichtseinheit verbrauchen. Nachdem diese Neutralisation erfolgt ist, wird weiter festgestellt, wie viel Kaliumhydroxyd alsdann noch von der Gewichtseinheit zur Verseifung der vorhandenen Ester verbraucht wird.

Köttstorfers Verseifungszahl. (Verseifungszahl.) Dieselbe gibt an, wie viel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Neutralisation der freien Fettsäuren und zur Verseifung der Ester in 1 g Fett oder Oel verbraucht werden. Die Köttstorfersche Verseifungszahl ist daher = Säurezahl + Esterzahl.

Jodzahl (Hüblsche Jodzahl). Alle natürlich vorkommenden Fette und Oele enthalten Ester ungesättigter Säuren. Die letzteren addieren unter bestimmten Bedingungen bestimmte Mengen Jod (Hüblsche Jodlösung). — Als Jodzahl bezeichnet man nun die Anzahl von Grammen Jod, welche unter den noch anzugebenden Bedingungen von 100 g Fett oder Oel addiert werden. Wenn man also sagt: die Jodzahl des Olivenöls ist = 83, so ist damit gesagt: 100 g Olivenöl absorbieren unter bestimmten später noch anzugebenden Bedingungen = 83 g Jod. — Das Nähere s. unter Maßanalyse.

Adeps. Schweineschmalz. Das Schwein, *Sus Scropha domesticus*, lagert in seinem Organismus zwei Fettschichten ab. Die eine, direkt unter der Haut liegende, der Speck, ist von weicherer, die andere in der Bauchhöhle, namentlich am Netz (omentum) und an den Nieren abgesetzte, der Schmeer, ist von etwas härterer Konsistenz. Letztere, der Schmeer, ist das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des pharmazeutischen Schweineschmalzes. In dem Schmeer ist das Fett von häutigen Membranen eingeschlossen; man zerschneidet daher den Schmeer in kleine Würfel, wäscht diese mit destilliertem Wasser und schmilzt sie nach dem Abtrocknen mit Fließpapier in einer Porzellanschale auf dem Dampfbade aus. Das flüssige Fett wird abkolliert und der Rückstand auf freiem Feuer nochmals zur Gewinnung einer geringeren Sorte Fett erhitzt und dann abgepreßt. Im Rückstand bleiben die sog. Grieben. — Das Fett des Handels ist vielen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Um demselben ein empfehlendes weißeres Aussehen zu geben, wird nicht selten Soda- oder Boraxlösung eingerührt; um seine Haltbarkeit zu erhöhen, wird Kochsalz zugesetzt. Verfälschungen sind namentlich Wasser, Stärkemehl, anorganische Zusätze, wie Talkstein, ferner Mineralfette oder Paraffin. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist das Schweineschmalz ein Gemenge wechselnder Mengen und zwar durchschnittlich von 40% Stearin- bzw. Palmitinsäureglyzerinester und 60% Oelsäureglyzerinester.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei von gleichmäßiger weicher Konsistenz und schmelze zwischen 36–42° C. zu einer klaren, farblosen, nicht ranzig riechenden Flüssigkeit. (Wasser, mineralische Verunreinigungen, Stärke werden sich durch Trübung verraten.) — Werden 10 g Schweineschmalz in 10 ccm Chloroform gelöst, 10 ccm Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, so soll die Lösung nach Zusatz von 0,2 ccm Normalkalilauge und nach kräftigem Schütteln rot gefärbt erscheinen. (Bei unerlaubt hohem Säuregehalt oder Zusatz von Stearinsäure würde Entfärbung eintreten.) — Werden 2 Tl. Schweineschmalz mit 3 Tl. Kalilauge und 2 Tl. Weingeist so lange gekocht, bis eine klare Lösung erfolgt ist, so soll beim Erwärmen mit 50 Tl. Wasser und 10 Tl. Weingeist eine klare Lösung sich ergeben. (Ungelöst bleiben würden Mineralöle, Paraffine.) — Die Jodzabl betrage mindestens 46 und höchstens 66. S. Maßanalyse.

Für die Qualität des Fettes sind noch nachstehende Punkte von Wichtigkeit: Das im Winter gewonnene ist besser und haltbarer als Sommerfett; im allgemeinen wird auch das Fett männlicher Tiere dem von weiblichen vorgezogen. Ebenso ist das Fett schlecht genährter oder kränklicher Tiere weniger wertvoll als dasjenige kräftiger und gesunder Tiere.

Bei mangelhafter Aufbewahrung neigt das Schweineschmalz, namentlich wenn es auch nur geringe Mengen Wasser enthält, zum Ranzigwerden. Es empfiehlt sich daher, dasselbe wasserfrei in Porzellengefäßen, noch besser in Blasen aufzubewahren.

Sebum ovile, Hammeltalg, Unschlitt, wird aus dem in der Bauchhöhle abgelagerten Fette des Schafes (*Ovis aries*) in gleicher Weise wie das Schweineschmalz durch Ausschmelzen im Wasserbade gewonnen. — Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht es wesentlich aus Stearinsäureglyzerinester; in geringeren Mengen enthält es Palmitinsäure- und Oelsäureglyzerinester. Es ist ein weißes, härliches Fett, das bei 47–50° C. klar schmilzt. Es soll eigentümlich „bockig“, aber nicht ranzig riechen. Ranziger Hammeltalg verrät sich übrigens in der Regel durch schwache Gelbfärbung an der Oberfläche, namentlich an den Kanten.

Prüfung. Wird 1 Tl. geschmolzener Hammeltalg mit 5 Tl. warmem Weingeist geschüttelt, so soll der nach dem Erkalten abgegossene Weingeist durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser nicht stark getrübt werden, auch soll die Mischung Lackmuspapier nicht röten. (Freie Fettsäuren, die entweder absichtlich zugesetzt oder in ranzigem Talg enthalten sind.)

Oleum Amygdalarum, Mandelöl, ist das durch Pressung gewonnene fette Oel von süßen oder bitteren Mandeln. Dieselben werden zu grobem Pulver gestoßen und im Sommer bei Lufttemperatur, im Winter zwischen schwach erwärmten Prefplatten (30–35° C.) unter starkem Druck geprefit. Süße Mandeln enthalten etwa 55% fettes Oel, durch Pressen werden etwa 50% gewonnen. Bittere Mandeln enthalten etwa 45% fettes Oel, durch Pressen werden meist zwischen 35–40% erhalten. Im Handel kommen bisweilen unter dem Namen Mandelöl die durch Pressen verschiedener Fruchtkerne, z. B. Pfirsichkerne, Aprikosenkerne, erhaltenen Oele vor, außerdem werden oft billigere Oelsorten, wie Mohnöl, Sesamöl, Nußöl, Arachidenöl, substituiert. (Verschneiden!)

Reines, gutes Mandelöl ist klar und hellgelb, besitzt keinen kratzenden, sondern milden, süßen Geschmack und beinahe gar keinen Geruch. Es besteht zum größten Teile (80–90%) aus Oelsäureglyzerinester neben geringen Mengen (10–20%) Linolsäureglyzerinester ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₅. Aus diesem Grund bleibt es auch bei –10° C. noch flüssig; zwischen –10 und –20° C. verdickt es etwas, der größte Teil aber bleibt trotzdem noch flüssig. Sein spez. Gewicht liegt zwischen 0,915 und 0,920. (Die spez. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 und 0,930.)

Werden 2 ccm Mandelöl mit einer Mischung aus 1 ccm Wasser und 1 ccm rauchender Salpetersäure kräftig durchgeschüttelt, so soll eine weißliche, keineswegs braun oder rot gefärbte Mischung entstehen, welche sich nach Verlauf mehrerer Stunden in eine harte weiße Masse und einen fast farblosen flüssigen Anteil scheidet (Elaidinprobe). Diese Probe charakterisiert das Mandelöl ziemlich von allen Oelen, mit welchen es etwa verschnitten werden könnte; altes Mandelöl, sowie das Oel der

Pfirsich- und Aprikosenkerne, Sesamöl, färben sich dabei rot, Arachidenöl, Mohnöl geben nicht festes Elaidin, sondern schmierige Massen (s. S. 354).

Verseift man das Mandelöl, zersetzt die klare Seifenlösung durch Salzsäure und wäscht und klärt die abgeschiedenen Fettsäuren, so sollen dieselben bei 15° flüssig bleiben, und mit 1—2 Raumteilen Weingeist klare Lösungen geben (charakteristisch für Oelsäure).

Die Jodzahl sei 95—100.

Oleum Jecoris, Lebertran, wird durch Ausschmelzen der fettreichen frischen Lebern der Dorsche (*Gadus Morrhua*) gewonnen. Die besten Sorten sind diejenigen, welche mit möglichster Sorgfalt und durch Erhitzung im Wasserbade gewonnen werden. Dieselben zeichnen sich durch schwache Färbung, Klarheit (Blankheit) und relativ angenehmen Geruch und Geschmack aus. Billigere Marken werden durch Ausschmelzen der Lebern auf freiem Feuer gewonnen; sie sind dunkler gefärbt und besitzen mehr oder minder unangenehmen Geruch und kratzenden Geschmack.

In chemischer Hinsicht ist der Lebertran ein Gemenge von etwa 70% Oelsäureglyzerinester und etwa 25% Palmitinsäureglyzerinester mit geringen Mengen Stearinsäureglyzerinester. Es scheinen auch freie Fettsäuren vorhanden zu sein, wenigstens reagieren alle Trane schwach sauer. — Außerdem enthält er geringe Mengen Gallenstoffe, Cholesterin und Spuren von Jod (etwa 0,0002%). Die Farbstoffe des Lebertrans werden zu den Lipochromen gerechnet.

Neuerdings hat man im Lebertran noch Glyceride von mehreren Oxyfettsäuren, z. B. der Asellinsäure, Jecorinsäure, Morrhuinsäure, Therapinsäure, auch basische Körper, z. B. Morrhuin, Asellin, nachgewiesen.

Prüfung. Es sei ein blankes, hellgelbes Oel von eigentümlich tranigem, aber nicht ranzigem Geruch und Geschmack. Mit Spiritus befeuchtetes, blaues Lackmuspapier werde durch Lebertran schwach gerötet. — Wird eine Lösung von 1 Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Schwefelkohlenstoff mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt die Mischung für einen Augenblick eine schön violette Färbung an. Dieselbe rührt wahrscheinlich von Gallenfarbstoffen her und ist ein Beweis, daß der Tran wirklich aus Fischlebern gewonnen ist, nicht aus anderen Organen. — Ein Gemisch von 15 Tropfen Lebertran mit 3 Tropfen rauchender Salpetersäure färbt sich beim Schütteln feurig rosa, später zitronengelb (fremde Transorten geben diese Reaktion nicht). Wird der Lebertran längere Zeit einer Temperatur von 0° C. ausgesetzt, so soll er nur wenig oder gar keine festen Bestandteile (Stearinsäureglyzerinester) abscheiden, widrigenfalls liegt eine Verfälschung mit anderen, Stearinsäureglyzerinester enthaltenden Oelen vor.

Verseifungszahl 195—196, Jodzahl 140—152.

Oleum Lini, Leinöl. Aus dem Leinsamen (*Linum usitatissimum* L.) wird das fette Oel durch kalte oder heiße Pressung, auch durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Ein bräunlichgelbes, eigentümlich riechendes trocknendes Oel, welches bei der Elaidinprobe nicht fest wird. Spez. Gewicht 0,936—0,940. Das Oel ist bei —20° noch flüssig. Verseifungszahl = 187—195, Jodzahl 170—185. Es besteht zu etwa 80% aus Linolensäureglyzerid ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₇ und etwa 20% Linolensäureglyzerid ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₇.

Verseift man 20 Tl. Leinöl im Wasserbade mit einer Mischung aus 27 Tl. Kalilauge und 2 Tl. Weingeist vollständig, so soll die resultierende Seife in Wasser oder Weingeist völlig klar löslich sein. (Unverseifbare Bestandteile, namentlich Harzöl.) Ueber die Bestimmung der Jodzahl s. Maßanalyse.

Wird Leinöl für sich oder mit gewissen Metalloxyden oder Metallsalzen (z. B. Bleioxyd, Manganborat) erhitzt, so wird es zu Leinölfirnis, d. h. das Oel trocknet in dünner Schicht unter Aufnahme von Sauerstoff verhältnismäßig rasch ein unter Uebergang in ein elastisches Häutchen. Wird in erhitztes Leinöl heiße Luft eingeblasen, so erhält man das oxydierte Leinöl, eine elastische Masse, welche mit Korkpulver vermischt zu Linoleum verarbeitet wird.

Oleum Olivarum, Olivenöl, Provenceröl. Der an den Küsten des Mittelmeeres in ausgedehntem Maßstabe kultivierte Oelbaum, *Olea Europaea*, liefert

Früchte, deren Fruchtfleisch (pericarpium) außerordentlich reich (bis zu 33% seines Gewichtes) an fettem Oel ist. Zur Gewinnung des letzteren werden die anfangs November reifenden Früchte auf Mühlen gequetscht und kalt gepresst. Das so gewonnene Oel ist von hellgelber Farbe und besonders angenehmen Geruch und Geschmack. Es ist die geschätzteste Sorte und führt im Handel den Namen „Jungfernöl“. Aus den Preßrückständen werden durch Anrühren mit heißem Wasser und nochmaliges Pressen weitere Quantitäten eines immer noch zu Speisezwecken geeigneten Oeles gewonnen. Die nunmehr noch in den Preßkuchen hinterbleibenden Oelreste werden entweder durch Kochen mit Wasser abgeschieden oder dadurch, daß man die Rückstände einer fauligen Gärung überläßt. Die so gewonnenen Sorten sind meist durch Chlorophyll stark grün gefärbt, besitzen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als die ersteren und werden daher ausschließlich zu technischen Zwecken, z. B. zur Darstellung von Pflastern und Seifen verwendet. — In chemischer Hinsicht besteht das Olivenöl aus etwa 70% Oelsäureglyzerinester + Linolsäureglyzerinester ($C_{18}H_{31}O_2$)₂ · C₃H₅ und etwa 30% Palmitinsäure- und Arachinsäureglyzerinester. Außerdem enthält es geringe Mengen Cholesterin und Chlorophyll. Als beste Sorten gelten die Oele von Aix, Nizza, Galipoli.

Oleum Olivarum des Arzneibuches soll durch kalte Pressung erhalten und entweder hellgelb oder schwach grünlich sein, einen eigentümlichen, aber nur schwachen Geruch und angenehmen Geschmack besitzen. Das spez. Gewicht sei = 0,915—0,918 (die spez. Gewichte von Mohnöl, Arachidenöl, Nußöl, Sesamöl liegen zwischen 0,920 bis 0,930). — Bei etwa 10° C. fängt das Olivenöl an sich zu trüben, bei 0° C. erstarrt es zu einer salbenartigen Masse. Jodzahl 80—84, Verseifungszahl 185—196.

Prüfung. Beim kräftigen Durchschütteln von 1 ccm rauchender Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm Olivenöl bei 10° soll ein grünlich weißes, nicht rotes oder braunes Gemenge entstehen, welches sich nach 2 bis höchstens 6 Stunden in eine feste weiße Masse und eine kaum gefärbte Flüssigkeit scheidet (Elaidinprobe). (Es würden geben: Sesamöl rote, Baumwollsamensöl grünliche, Bucheckernöl rötlichgelbe Färbung.)

Zur Versüßung des Olivenöls sollen bisweilen Zusätze von Bleiacetat (Bleizucker) gemacht werden. Eine derartige Verunreinigung erkennt man leicht nach dem Ausziehen mit verdünnter Essigsäure durch Schwefelwasserstoff.

Oleum Olivarum commune. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch die zum äußerlichen Gebrauch und zur Darstellung von Pflastern dienenden billigeren Sorten aufgenommen, welche durch Gärung oder durch Auskochen mit Wasser aus den Preßrückständen oder aus dem Olivenabfall gewonnen werden. — Es ist entweder von dunkelgelber oder grünlicher Farbe und wird, weil es mehr Palmitinsäureglyzerinester enthält als das erstere, leichter trübe und breiartig. In der Kälte wird es fast starr. Geruch und Geschmack sind nicht gerade sehr angenehm.

Oleum Ricini, Rizinusöl. Die Samen von *Ricinus communis* enthalten etwa 50% fettes Oel, welches durch Pressen gewonnen werden kann. Das durch kalte Pressung der enthülsten Samen erhaltene ist weniger gefärbt, von milderem Geruch und Geschmack und daher die wertvollere Sorte; heiß gepreßtes Oel ist mehr gelblich gefärbt und besitzt stärkeren Geruch und kratzenden Geschmack.

Das Rizinusöl besteht vorwiegend aus den neutralen Glyzerinestern der Ricinolsäure und Ricinolsäure, beide ($C_{18}H_{33}O_2$)₂ · C₃H₅. Vor allen anderen Oelen charakterisiert es sich durch sein hohes spez. Gewicht und durch seine Löslichkeit in Spiritus und in konz. Essigsäure. Es gehört außerdem zu den trocknenden Oelen.

Es sei von blaßgelblicher Farbe, sein spez. Gewicht sei = 0,950—0,970. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so zähe, daß es sich in Fäden ausziehen läßt. Bei 0° C. trübt es sich unter Abscheidung kristallinischer Flocken, bei —18° C. erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. — Es besitzt eigentümlichen Geruch und Geschmack und trocknet, in dünnen Schichten ausgebreitet, langsam ein.

Prüfung. Mit konz. Essigsäure und wasserfreiem Alkohol läßt es sich in jedem Verhältnis klar mischen. — Desgleichen löst es sich in 1—3 Tl. Weingeist klar auf. (Trübung würde die Anwesenheit fremder Oele anzeigen.) — Werden 3 ccm

Rizinusöl in 3 cem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 cem konz. Schwefelsäure kurze Zeit durchschüttelt, so soll die Mischung keine braune Färbung annehmen (fremde Oele, namentlich Sesamöl).

Abgesehen von der Medizin findet das Rizinusöl in Form von Rizinusölschwefelsäure Anwendung zum Hervorrufen der Farbe (Avivieren) in der Türkischrotfärberei.

Adeps Lanae. Lanolin, Wollfett. Diese Substanz ist chemisch nicht zu den Fetten zu rechnen, weil sie kein Glycerinester ist, vielmehr aus Estern von Fettsäuren mit Cholesterin (Cholesterin oder Cholestearin ist ein Alkohol $C_{26}H_{44}.OH$) besteht. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung ist der sog. Wollschweiß, d. h. das von den Wollhaaren der Schafe abgesonderte Fett. Das in den Wollwäschereien gewonnene rohe Wollfett enthält neben Cholesterinfettsäureestern noch freie Fettsäuren und Glycerinfette. Man behandelt dasselbe mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wodurch eine Art Emulsion entsteht, aus welcher durch Zentrifugieren das Lanolin (ähnlich dem Rahm der Milch) abgetrennt und durch weitere Behandlung gereinigt wird.

Die wasserfreie Substanz heißt *Lanolinum anhydricum*; durch Zusammenkneten mit Wasser werden ihr etwa 33% Wasser einverleibt. Diese Mischung kommt als Lanolin schlechthin in den Handel.

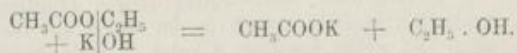
Lanolin ist unter gewöhnlichen Bedingungen fast unverseifbar, auch dem Ranzigwerden nicht unterworfen. Aus dem letzteren Grunde wird es als Grundlage für Salben verwendet. Es hat die Eigenschaft, fast sein gleiches Gewicht Wasser aufzunehmen. *H. Landwehr, 3. Verhändlg. 37, 5.* *H. Lippmann, Jahrb. 135-155.*

H. Lippmann, Jahrb. 135-155.

H. Lippmann, Jahrb. 135-155.

Seifen.

Die Säureester werden, wie wir gesehen haben, durch Behandeln mit ätzenden Basen gespalten; man erhält dabei die zugehörigen Alkohole und das Salz der betreffenden Säure. So entstand durch Behandeln des Essigsäureäthylesters mit Kalilauge neben Kaliumacetat noch Aethylalkohol.



Die natürlich vorkommenden Fette und Oele haben wir gleichfalls als Säureester, und zwar als Ester des Glycerins mit gewissen Fettsäuren kennen gelernt; als solche verhalten sie sich beim Behandeln mit Basen dem eben genannten Essigester ganz analog, sie werden gleichfalls unter Bildung des zugehörigen Alkohols, des Glycerins, und der Salze der betreffenden Säuren zerlegt. Dieser Spaltungsprozess, den wir beim Glycerin (S. 378) näher besprochen haben, wird *Verseifung* genannt, weil die dabei resultierenden Salze der Fettsäuren im gewöhnlichen Leben den Namen *Seifen* führen. Von Basen, welche bei der Verseifung praktisch in Frage kommen, sind zu merken Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Ammoniak. Je nachdem man zur Verseifung die eine oder die andere dieser Basen in Anwendung zieht, erhält man die Kaliumsalze, Natrium- etc. Salze der betreffenden Fettsäuren, welche dann nach den Basen die Namen Kali-, Natron-, Kalk-, Magnesia- oder Ammoniakseifen führen. Von diesen sind in Wasser löslich die Kali- und Natronseifen; Kalk- und Magnesiaseifen sind in Wasser unlöslich. Ammoniakseifen sind sehr unbeständige Verbindungen, welche

leicht zur Zerlegung neigen. — Als Seifen im eigentlichen Sinne des Wortes versteht der Laie überhaupt nur die in Wasser löslichen und schäumenden Kali- und Natronseifen. Generell ist hervorzuheben, daß das Kaliumhydroxyd die Neigung hat, Seifen von weicher Konsistenz zu bilden; es sind daher die sog. „Schmierseifen“ Kaliseifen, während das Natriumhydroxyd feste, harte Seifen liefert, die „Kernseifen oder Natronseifen“. Auch die Art der Fettsäuren ist nicht ohne Einfluß auf die Konsistenz der Seifen. Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt geben weichere Seifen als Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt, z. B. Stearinsäure. Die Oelsäure zeigt die Tendenz, weiche Seifen zu bilden. Ammoniakseifen sind in den sog. Linimenten enthalten.

Kali- und Natronseifen sind sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich. Heiß gesättigte Seifenlösungen gelatinieren beim Erkalten (Opodeldok), weil Seife in kaltem Alkohol oder Wasser sich viel weniger löst als in heißem. Versetzt man eine wäßrige Seifenlösung mit einem leicht löslichen Salz, z. B. Kochsalz, so entzieht dieses der Seife das Wasser; — die Seife scheidet sich unlöslich aus, sie wird „ausgesalzen“. Dabei werden durch Aussalzen mit Kochsalz die weichen Kaliseifen in harte Natronseifen umgewandelt.

Praktisch geschieht die Darstellung der Seifen in der Weise, daß man entweder Fette oder Oele, oder aber freie Fettsäuren, z. B. Oelsäure (Olein), mit wäßrigen Lösungen der ätzenden Alkalien kocht. Im Verlaufe der Verseifung entsteht ein dicklicher Brei, der „Seifenleim“, welcher, wenn man Fette verwendet hatte, neben der Seife noch Wasser, alles Glycerin, überschüssiges Alkali und sonstige Verunreinigungen enthält. Daß die Verseifung beendet ist, erkennt man daran, daß der gebildete Seifenleim in Wasser ohne Abscheidung öligler Tropfen löslich ist. Bei der Darstellung von Kaliseifen verzichtet man in der Regel auf Beseitigung des beigemengten Glycerins und des überschüssigen Alkalis. — Die Natronseifen dagegen werden von diesen Verunreinigungen in der Regel befreit. Zu diesem Zweck versetzt man die wäßrige Seifenlösung mit so viel Kochsalz (man salzt sie aus), daß die Seife sich unlöslich abscheidet. Sie wird von der das Glycerin und das überschüssige Alkali enthaltenden „Unterlauge“ abgehoben, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und in Formen (Riegel) gegossen. So behandelte Seifen von nicht mehr als etwa 25% Wassergehalt heißen Kernseifen. Neuerdings wird die Seife von der ihr anhaftenden Lauge durch Zentrifugieren befreit. Durch allerlei Kunststücke verstehen es die Seifenfabrikanten, der Seife unbeschadet ihres äußeren Aussehens minderwertige Zusätze zu geben, z. B. Wasser (bis zu 60%), Stärke, Wasserglas, Talksteinpulver. Ferner wird sehr häufig ein Teil des Fettes durch billige Harze, z. B. Kolophonium, ersetzt. Letzteres, wie wir später sehen werden aus mehreren Säuren bestehend, gibt mit ätzenden Alkalien ebenfalls den Seifen ähnliche Salze, welche Harzseifen genannt werden.

Die gewöhnliche Hausseife ist in der Regel Natronseife aus Talg oder Palmfett, die Marseillerseife eine Natronseife aus Olivenöl, die kosmetischen Seifen des täglichen Lebens sind meist Natronseifen aus Kokosöl. Die medizinische Seife ist eine neutrale Natronseife aus Olivenöl und Schweineschmalz. Die gewöhnliche Schmierseife ist Kaliseife aus Leinöl oder Hanföl; sie enthält oft große Mengen von Harzseife.

Gute Seife muß vollkommen neutral sein, d. h. weder unverseiftes

Fett noch freies Alkali enthalten. Ersteres erkennt man daran, daß die Seife fettig anzufühlen ist und beim Auflösen in Wasser ölige Tropfen abscheidet. Freies Alkali wird dadurch erkannt, daß beim Betupfen der Seife mit Merkurichloridlösung ein gelber Fleck von Merkurioxyd entsteht. — Sie muß ferner in destilliertem Wasser vollkommen klar löslich sein; eine Trübung rührt, abgesehen von betrügerischen Zusätzen, in der Regel von einem Gehalt an Kalk- und Magnesiaseifen her. — Der Wassergehalt einer Seife wird durch Trocknen einer gewogenen Menge bei 105° C. bestimmt; mehr als 25 % Wasser sind für Kernseifen unzulässig. Mineralische Zusätze ergeben sich aus der Analyse der Asche, organische, wie Stärke, werden meist schon beim Auflösen der Seife in Wasser oder Alkohol unlöslich zurückbleiben.

Nicht alle Oele lassen sich gleich gut verseifen, nur schwierig beispielsweise der Lebertran, am leichtesten das Kokosöl. Letzteres vermittelt die Verseifbarkeit sonst schwer zu verseifender Fette und wird daher solchen zugesetzt. — Ferner ist auf die Leichtigkeit der Verseifung von Einfluß die Konzentration der Laugen; dieselben dürfen weder zu dünn noch zu konzentriert sein.

In wenig Wasser lösen sich Kali- und Natronseifen klar auf. Durch viel Wasser werden sie — so nimmt man vorläufig an — zersetzt in freies Alkali und freie Fettsäuren. Auf diesem Umstande soll die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruhen. Das freie Alkali wirkt lösend auf die Unreinigkeiten, die freien Fettsäuren hüllen dieselben ein, so daß sie vom spülenden Wasser weggeschwemmt werden können. Durch starke Säuren werden aus allen Seifen die freien Fettsäuren ausgeschieden. Es beruhte darauf früher die Darstellung der letzteren und gegenwärtig die analytische Bestimmung der Seifen.

Sapo medicatus, medizinische Seife. Zu 120 Tl. im Dampfbade erwärmter Natronlauge wird unter Umrühren allmählich ein geschmolzenes Gemisch von 50 Tl. Olivenöl und 50 Tl. Schweineschmalz zugegeben und unter Umrühren eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierauf setzt man 12 Tl. Weingeist hinzu und erwärmt so lange weiter, bis die Masse ein ganz gleichmäßiges Aussehen annimmt. Ist dies der Fall, so fügt man unter Umrühren allmählich 200 Tl. destill. Wasser hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis sich ein gleichmäßiger „Seifenleim“ gebildet hat, der in Wasser ohne Abscheidung fettiger Teilchen löslich ist. — Hierauf setzt man eine filtrierte Lösung von 25 Tl. Natriumchlorid und 3 Tl. kristall. Soda in 80 Tl. Wasser hinzu und erhitzt unter Umrühren so lange, bis die Seife sich unlöslich abgeschieden hat. Nach dem Erkalten hebt man dieselbe von der Unterlauge ab, wäscht sie mit geringen Mengen destill. Wassers mehrere Male ab, presst sie dann vorsichtig, aber scharf zwischen Leinwand und schneidet sie in kleine Stücke, welche man an einem warmen Orte trocknet.

Zu dieser Vorschrift wäre folgendes hinzuzufügen: Der Alkoholzusatz hat den Zweck, die Verseifung zu beschleunigen, der Wasserzusatz, die Bildung des Seifenleimes zu veranlassen. Bevor man die Seife aussalzt, überzeugt man sich davon, daß auch alles Fett wirklich verseift ist (s. oben). Sollte dies nicht der Fall sein, so muß man unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge und Weingeist weiter erhitzen, bis vollständige Verseifung erreicht ist. — Das Arzneibuch läßt das Aussalzen mit einer Soda enthaltenden filtrierten Kochsalzlösung vornehmen. Der Sodazusatz hat den

Zweck, etwa im Kochsalz enthaltene Magnesium- und Calciumverbindungen als Carbonate niederzuschlagen, um so die Bildung unlöslicher Magnesium- und Calciumseifen zu vermeiden. — Die Verseifung muß in einem Porzellangefäß vorgenommen werden; das angewendete Wasser muß destilliertes sein.

Prüfung. Die medizinische Seife sei weiß und nicht ranzig. In Wasser und in Weingeist sei sie vollkommen löslich (Calcium- und Magnesiumseife würden ungelöst bleiben). — Die wäßrige und auch die alkoholische Lösung sollen durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle, z. B. Eisen, Kupfer) und auf Zusatz von Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden (freies Alkali).

Sapo kalinus, Kalischmierseife. 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade erwärmt und unter Umrühren mit einer Mischung von 27 Th. Kalilauge und 2 Th. Weingeist in der Wärme vollständig verseift.

Eigenschaften und Prüfung. Es sei eine weiche, schlüpfrige, bräunlichgelbe Masse von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (ein solcher würde auf andere Oele, z. B. Tran, schließen lassen), frei von Knötchen und Körnchen, in Alkohol und in Wasser klar löslich. (Ungelöst würden Paraffinzusätze bleiben.)

Diese Kaliseife ist stets zu dispensieren, wenn der Arzt nicht ausdrücklich *Sapo kalinus venalis* verordnet.

Sapo kalinus venalis, die Schmierseife des Handels, wird aus verschiedenen Oelen, namentlich Leinöl, Hanföl, Tran bereitet. Sie enthält in der Regel einen hohen Wassergehalt und nicht selten grobe Verfälschungen, z. B. Wasserglas, Harzseife; bisweilen ist sie durch Zusatz von Indigo grün gefärbt.

Kalkseifen und Magnesiumseifen scheiden sich als unlösliche Verbindungen beim Versetzen von Seifenlösungen mit Kalk- oder Magnesiumsalzen ab. Auf ihrer Bildung beruht die Tatsache, daß kalk- und magnesiahaltige Wässer zum Waschen von Wäsche sich wenig eignen (harte Wässer), ferner auch die Bestimmung der Härte im Wasser durch Titration mit Seifenlösung.

Pflaster.

Die Fette und Oele können auch durch andere Basen, z. B. durch Bleihydroxyd, verseift werden. In diesem Falle werden sie zerlegt unter Bildung von Glyzerin und der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren. Die letzteren, d. h. die fettsauren Bleisalze, finden ihrer wertvollen Eigenschaften wegen unter dem Namen „Pflaster“ medizinische Verwendung. — Von den als *Emplastra* aufgeführten Präparaten des Arzneibuches sind jedoch nur drei im chemischen Sinne Pflaster, nämlich *Emplastrum Lithargyri*, *Emplastrum Cerussae* und *Emplastrum fuscum*, denn nur diese drei sind wirklich Bleisalze der in den Fetten oder Oelen vorkommenden Fettsäuren, alle übrigen Emplastra des Arzneibuches, z. B. Heftpflaster, Kantharidenpflaster, englisches Pflaster u. s. w. sind mehr oder weniger galenische Präparate.

Ihre Anwendung in der Medizin verdanken die wahren Pflaster ihren klebenden, plastischen Eigenschaften, welche sie namentlich zu Verbänden besonders geeignet erscheinen lassen, umso mehr, als sie in Wasser unlöslich sind, also von diesem nicht abgelöst werden. Die Darstellung der Pflaster geschieht praktisch in der Weise, daß die vorgeschriebenen Fette

oder Oele mit der betreffenden, möglichst feingepulverten Base (Bleioxyd, Bleiweiß, Mennige) unter Zusatz von etwas Wasser (Emplastrum fuscum wird ohne Wasserzusatz dargestellt), so lange gekocht werden, bis die Verseifung (Pflasterbildung) vollendet ist. Bei Anwendung von Fetten oder Oelen enthält das Pflaster neben etwas Wasser noch alles gebildete Glycerin, welches ihm durch Kneten mit Wasser (Malaxieren) entzogen werden kann. Benützt man dagegen freie Fettsäuren, wie dies z. B. bei der Bereitung des Emplastrum adhaesivum Ph. G. ed. I aus Oelsäure und Bleioxyd geschah, so wird natürlich Glycerin nicht gebildet.

Im allgemeinen sind die Pflaster analog der Zusammensetzung der Fette und Oele stets Gemenge von Bleisalzen verschiedener Säuren, namentlich Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Reines ölsaures Blei ist zu weich, reines stearinsaures Blei zu hart, während die besten Pflaster stets durch Mischung mehrerer Fette erhalten werden.

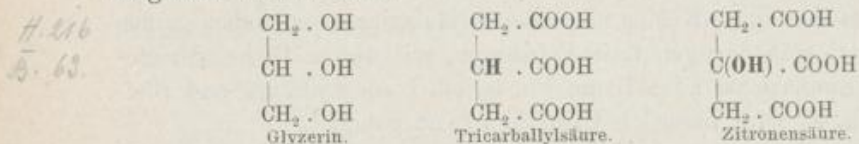
Emplastrum Lithargyri oder **Plumbi**, Bleipflaster. Gleiche Teile gemeines Olivenöl, Schweineschmalz und präparierte Bleiglätte werden unter beständigem Umrühren und bisweiligem Eingießen von warmem Wasser so lange bei schwachem Feuer gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Die Bleiglätte darf weder zu viel Bleikarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung weder zu viel Bleikarbonat, noch Mennige enthalten, da beide auf die Pflasterbildung ziemlich ohne Einfluß sind. Das Wasser hat den doppelten Zweck, eine zu hohe Erhitzung des Gemisches zu verhüten und dann durch Bildung von Bleihydroxyd ($Pb(OH)_2$) die Verseifung zu bewirken. Das Bleipflaster besteht im wesentlichen aus wechselnden Mengen ölsaurem, stearinsaurem und palmitinsaurem Blei.

Emplastrum Cerussae, Bleiweißpflaster, wurde früher durch Kochen von Olivenöl mit Bleiweiß hergestellt. Dabei aber wirkte nur das im Bleiweiß enthaltene Bleihydroxyd verseifend, das Bleikarbonat war und ist auf die Pflasterbildung ohne Einfluß. — Gegenwärtig wird es durch Kochen von 12 Tl. Bleipflaster und einer Anreibung von 7 Tl. Bleiweiß mit 2 Tl. Olivenöl unter Zusatz kleiner Mengen Wasser bereitet. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es gewöhnliches Bleipflaster mit einem Gehalt an neutralem und basischem Bleikarbonat.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Man erhitzt 30 Tl. fein gepulverte Mennige mit 60 Tl. gemeinem Olivenöl auf freiem Feuer unter beständigem Umrühren. Zuerst entweichen unter knatterndem Geräusch die geringen, in der Mennige enthaltenen Wassermengen. Das Gemisch nimmt nun eine immer dunkler werdende Farbe an; man setzt das Erhitzen fort, bis stechend riechende, dunkelbläuliche Dämpfe (von Akrolein) zu entweichen beginnen. Sobald dieser Punkt eintritt, nimmt man den Kessel vom Feuer. Es erfolgt dann trotz dieser Vorsicht eine stürmisch verlaufende Reaktion, und die Pflasterbildung ist vollendet. Dem noch heißen Pflaster setzt man 15 Tl. gelbes Wachs, schließlich eine Anreibung von 1 Tl. Kampfer mit 1 Tl. Olivenöl zu.

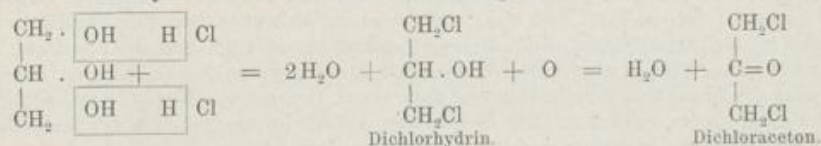
Die bei der Bildung dieses Pflasters sich abspielenden Vorgänge sind ziemlich verwickelt und keineswegs aufgeklärt. Vor allen Dingen ist zur Pflasterbildung Wasser notwendig. Dieses wird wahrscheinlich dadurch beschafft, daß ein Teil des Glycerins in Akrolein und Wasser zerfällt, und in der Tat enthalten auch die sich entwickelnden moschusartig und stechend riechenden Dämpfe Akrolein. Ferner enthält die Mennige Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Beide geben höchstwahrscheinlich Sauerstoff ab und verwandeln sich zum Teil in Bleisuboxyd Pb_2O , welches vielleicht die Ursache der schwarzen Färbung des Mutterpflasters ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird das Pflaster immer heller, vielleicht, weil das darin enthaltene schwarze Bleisuboxyd sich wieder zu gelbem Bleioxyd oxydiert.

Ersetzen wir im Glycerin die drei OH-Gruppen durch Carboxylgruppen, so gelangen wir zu der dreibasischen Tricarballylsäure. Diese hat für uns insofern Bedeutung, als sich von ihr die praktisch wichtige Zitronensäure ableitet, welche als Oxytricarballylsäure aufgefaßt werden kann.

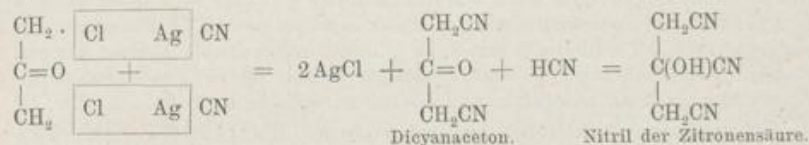


Oxytricarballylsäure, Zitronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, *Acidum citricum*, kommt in freiem Zustande im Saft der Zitronen, in den Johannisbeeren, Preiselbeeren, Erdbeeren, Kirschen, Vogelbeeren, in der Kuhmilch vor. Da es gelang, die Zitronensäure synthetisch darzustellen, so ist damit ihre Konstitution aufgeklärt.

Synthese. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin entsteht Dichlorhydrin, welches bei der Oxydation in Dichloraceton übergeht.



Durch Behandeln mit Silbercyanid geht letzteres in Dicyanaceton über; läßt man auf dieses naszierende Blausäure einwirken, so entsteht das Nitril der Zitronensäure, welches durch Kochen mit Wasser in zitronensaures Ammon übergeht (s. S. 342).



Praktisch wird die Zitronensäure gegenwärtig noch aus dem Saft der Zitronen dargestellt, indem man denselben zur Abscheidung der in ihm enthaltenen Eiweißstoffe zunächst aufkocht und nach erfolgter Filtration in der Siedehitze mit Kreide neutralisiert. Der hierbei sich abscheidende unlösliche zitronensaure Kalk wird gesammelt, mit heißem Wasser (s. u.) gewaschen und in mit Blei gefütterten Bottichen durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom ausgeschiedenen Gips abfiltrierten Flüssigkeit kristallisiert die Zitronensäure in großen Kristallen aus, welche durch mehrfaches Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten werden.

Es ist Aussicht vorhanden, daß sich die Zitronensäure demnächst auf anderem Wege wird gewinnen lassen. Gewisse Schimmelpilze (*Citromyces glaber* und *C. Pfefferianus*) haben die Fähigkeit, Lösungen von Glykose (Traubenzucker) in Zitronensäure zu spalten.

Die Zitronensäure kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser in großen rhombischen, farblosen und durchsichtigen Kristallen, die im wasserfreien

Zustände bei etwa 155° C. schmelzen. Die wasserhaltigen Kristalle sind an der Luft beständig, schwach erwärmt aber verwittern sie und zerfallen. Die wäßrige Lösung ist optisch inaktiv.

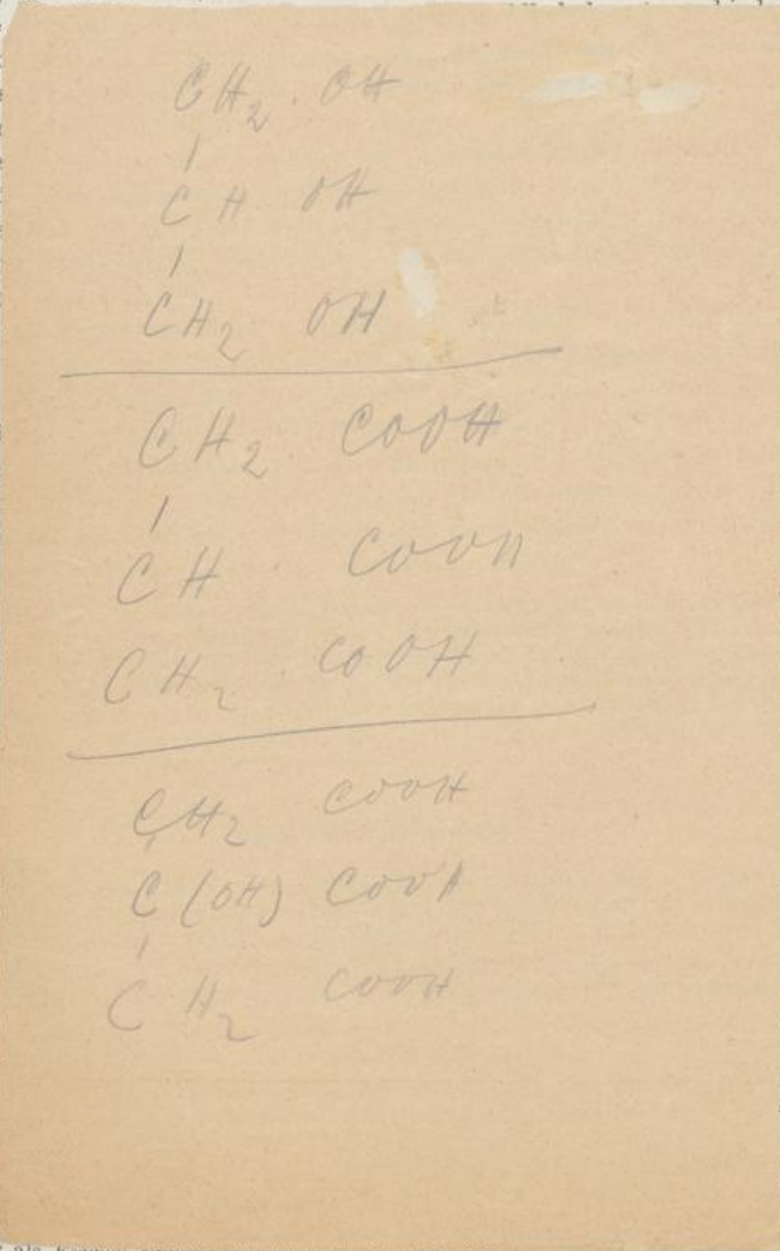
1 Tl. Zitronensäure löst sich in 0,54 Tl. Wasser oder in 1 Tl. Spiritus, auch in zirka 50 Tl. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wäßrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt zur Schimmelbildung; letztere

Vo
Weins
Wasser
Zitrone
die Fl
scheide
währen
Wasse
D
säure
liefert
consä
A
dieselb
jenige
Basen
P
säure)
moniak
säure v
- 1 g
einer S
säure

Zitron
halten
Zitron
weiße

buch
aus W

Ferrit
ferro-
früher als Ferrum citricum ammoniacum



n.
en
m
ne
bt
ch
ch
in
n-
on
a-
-hydrid
en,
ie-
ren
fel-
Am-
nen-
ei).
end
in-

von
ent-
aus
l-
ches

zwei-
siert

von
inum
elche

Zustände bei etwa 155° C. schmelzen. Die wasserhaltigen Kristalle sind an der Luft beständig, schwach erwärmt aber verwittern sie und zerfallen. Die wäßrige Lösung ist optisch inaktiv.

1 Tl. Zitronensäure löst sich in 0,54 Tl. Wasser oder in 1 Tl. Spiritus, auch in zirka 50 Tl. Aether. (Unterschied von Weinsäure.) Die wäßrige Lösung schmeckt stark, aber rein sauer; sie neigt zur Schimmelbildung; letztere kann man jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz verhindern.

Von der ihr in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlichen Weinsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß ihr Kalksalz in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem. Versetzt man daher eine Zitronensäurelösung mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion, so bleibt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur klar; beim Erhitzen jedoch scheidet sich zitronensaure Kalk als weißer Niederschlag aus, der sich während des Erkaltes wieder löst. — Auch ist ihr saures Kaliumsalz in Wasser leicht löslich.

Durch Reduktionsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff, wird die Zitronensäure zu Tricarballoxyssäure reduziert; bei der trocknen Destillation liefert sie ein Gemenge von Itaconsäure, Zitraconsäure und Mesaconsäure. *4/4 fügen zu: Itaconsäure, 4/4 fügen zu: Zitraconsäure, 4/4 fügen zu: Mesaconsäure, dann Itaconanhydrid*

Als dreibasische Säure gibt sie natürlich auch 3 Reihen von Salzen, dieselben heißen Citrate; die wichtigsten sind die neutralen Salze. Diejenigen der Alkalien sind im allgemeinen leicht löslich, die von anderen Basen sich herleitenden schwerer löslich oder unlöslich.

Prüfung. Die 10%ige wäßrige Lösung werde durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) und durch Ammoniumoxalat (Kalk) nur sehr wenig getrübt. Die mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpfte wäßrige Lösung von 5 g Zitronensäure werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt (Metalle, namentlich Blei). — 1 g Zitronensäure mit 10 ccm Schwefelsäure angerieben und im Probierrohr während einer Stunde im Wasserbade erwärmt, soll sich nur gelb, nicht braun färben (Weinsäure würde sich braun bis schwarz färben).

Salze der Zitronensäure.

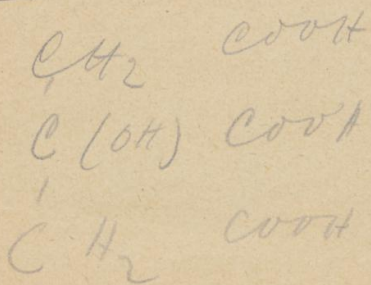
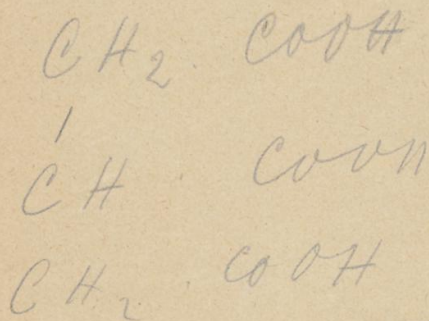
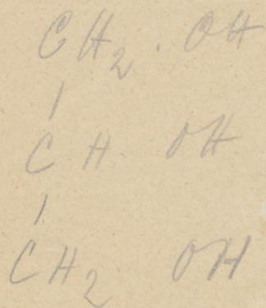
Das neutrale Natriumcitrat, $C_6H_5Na_3O_7$, entsteht durch Sättigen von Zitronensäure mit Natriumkarbonat oder -bikarbonat und ist in der *Potio Riveri* enthalten. Kristallisiert mit $5H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und hygroskopisch.

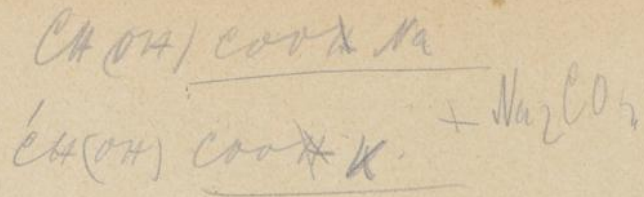
Das neutrale Kaliumcitrat, $C_6H_5K_3O_7$, entsteht in der gleichen Weise aus Zitronensäure und Kaliumkarbonat und ist ebenfalls leicht löslich und zerfließlich.

Das neutrale Calciumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, ein kristallinisches weißes Pulver, ist in kaltem Wasser löslicher als in heißem.

Das neutrale Magnesiumcitrat, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3$, ist in dem von dem Arzneibuch rezipierten Präparat *Magnesium citricum effervescentis* enthalten. Es kristallisiert aus Wasser mit $14H_2O$.

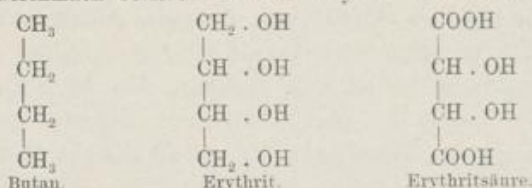
Das neutrale Ferricitrat, $C_6H_5O_7Fe + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Zitronensäure erhalten und bildet einen Bestandteil des *Chininum ferro-citricum*. Mit neutralem Ammonicitrat gibt es eine haltbare Verbindung, welche früher als *Ferrum citricum ammoniatum* officinell war.





Vier- bis sechswertige Verbindungen.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_6$, Phycit (Butantetrol). Dieser sich vom normalen Butan ableitende vierwertige Alkohol kommt in freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. In Form von Verbindungen ist er namentlich in einigen Farneflechten und Algen, z. B. in *Rocella Montagnei* gefunden. Er kristallisiert in großen, weißen, quadratischen Kristallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und süßen Geschmack besitzen. Bei der Oxydation liefert er Erythritsäure.



Arabit, $C_5H_{11}(OH)_5$ (Pentanpentol), ein vom normalen Pentan sich ableitender fünfwertiger Alkohol, entsteht durch Reduktion der Zuckerart Arabinose. Kleine, farblose, süßschmeckende Nadeln. Isomer mit dem Arabit ist der fünfwertige Alkohol Adonit, im blühenden Kraute von *Adonis vernalis* enthalten.

Sechswertige, vom Hexan C_6H_{14} sich ableitende Alkohole der allgemeinen Formel $C_6H_{14}O_6$ sind mehrere bekannt. Die wichtigsten sind Mannit und Dulcitol.

Mannit $C_6H_{14}(OH)_6$ (Hexanhexol), bildet den Hauptbestandteil der *Manna*, des eingetrockneten Saftes von *Fraxinus Ornus*. Er entsteht ferner bei der sog. schleimigen Gärung verschiedener Zuckerarten und wird in der Regel bei der Milchsäuregärung in geringen Mengen gebildet (s. Milchsäure). Praktisch wird er gewonnen, indem man die natürliche *Manna*, welche etwa 30% Mannit enthält, mit Alkohol auskocht und das Filtrat zur Kristallisation bringt. Der Mannit kristallisiert in feinen glänzenden Nadeln oder in rhombischen Prismen. Schm. P. 166°. In Wasser und in heißem Alkohol ist er leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol, in Aether ist er unlöslich; die wässrige Lösung schmeckt rein süß. Durch Oxydation liefert er zuerst Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$, dann Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$. Durch Reduktion geht er in normales Hexan über. Es folgt daraus, daß der Mannit ein Derivat des normalen Hexans ist.

Dulcitol, $C_6H_{14}(OH)_6$, ist mit dem Mannit isomer und kommt namentlich in der von Madagaskar stammenden Dulcitol-*Manna* vor, aus welcher er durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird. Er entsteht bei der Reduktion einiger Zuckerarten, z. B. der Laktose. Durch Oxydation wird er in die der Zuckersäure isomere Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ verwandelt.

Sorbit, $C_6H_{14}(OH)_6$, ist ein in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) vorkommender sechswertiger Alkohol.

Im engsten Zusammenhange mit den erwähnten sechsatomigen Alkoholen steht eine Klasse von Körpern, welche wir mit dem Namen der Glykosen zusammenzufassen pflegen. Mit diesen stehen in engstem Zu-

sammenhänge die Gruppen des Rohrzuckers und der Zellulose. Alle drei genannten Gruppen umfaßt man mit dem gemeinsamen Namen der „Kohlehydrate“.

Kohlehydrate.

Unter diesem Namen versteht man eine Reihe von Verbindungen, meist mit 6 oder 12 Atomen Kohlenstoff, welche Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnis der Zusammensetzung des Wassers enthalten, welche also mit anderen Worten doppelt so viel Wasserstoffatome wie Sauerstoffatome enthalten. Zu ihnen gehören wichtige Naturprodukte, namentlich des pflanzlichen Stoffwechsels: die Zuckerarten, die Stärke und die Zellulose.

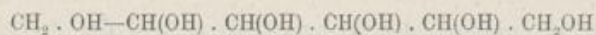
Man teilt sie ein in:

1. Monosaccharide, d. h. einfache Zuckerarten der Formel $C_6H_{12}O_6$.
2. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerartige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.
3. Nicht zuckerartige Polysaccharide der Formel $(C_6H_{12}O_6)_n - xH_2O$.

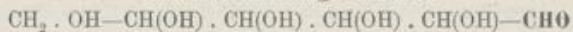
Die nähere Zusammensetzung der sub 1 und 2 angeführten Kohlehydrate ist in den letzten Jahren für die Mehrzahl derselben sichergestellt worden. Die einzelnen Glieder der Kohlehydratgruppe stehen zueinander in mannigfachen Beziehungen, zum Teil können sie ineinander übergeführt werden. Allen gemeinsam ist, daß sie beim Erhitzen in Kohlenstoff und in Wasser zerfallen. — Charakteristisch ist ferner für die Kohlehydrate, daß die löslichen derselben sich gegen das polarisierte Licht verschieden verhalten; einige lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts, einige nach links ab, einige sind auch optisch inaktiv. — Mit Phenylhydrazin geben namentlich die Glieder der sub 1 und 2 angeführten charakteristische Verbindungen.

$C_6H_{12}O_6$ Glykosen.	$C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzuckergruppe.	$C_6H_{10}O_5$ Zellulosegruppe.
Dextrose r^0	Rohrzucker r^0	Zellulose
Lävulose l^0	Milchzucker r^0	Stärke
Galaktose r^0	Maltose r^0	Dextrin r^0
Sorbin l^0	Trehalose r^0	Inulin
	Melitose	Glykogen
		Gummi, Bassorin

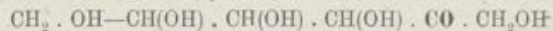
1. Monosaccharide, Glykosen, Hexosen, Gruppe des Traubenzuckers. Die Glieder dieser Gruppe haben die Formel $C_6H_{12}O_6$ und sind aufzufassen als die Aldehyde oder Ketone sechsatomiger Alkohole. Diejenigen mit Aldehydgruppen nennt man „Aldosen“, diejenigen mit Ketongruppen „Ketosen“.



Mannit (sechsatomiger Alkohol).



Glykose (= Aldose).



Fruchtzucker (= Ketose).

Mit Phenylhydrazin vereinigen sich die Glykosen zu „Osazonen“ genannten Verbindungen. Jede Zuckerart bildet ein besonderes Osazon, welches sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt meist ganz bestimmt charakterisiert. Durch geeignete Behandlung können aus den Osazonen die Zuckerarten wieder gewonnen werden. — Nur die Glykosen sind direkt vergärbar.

Versuch. Man versetzt eine warme, etwa 10%ige Lösung von Glykose (Traubenzucker) mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Das Gemisch färbt sich sofort gelb; beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung feiner Nadeln des Glykosazons $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Schmelzpunkt 205°C . (Phenylhydrazinprobe auf Harnzucker.)

allöst.

Glykose, Traubenzucker, Dextrose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, kommt in vielen süßen Früchten, z. B. in den Weintrauben und Feigen, vor, und bildet einen Hauptbestandteil des Honigs. Im tierischen Organismus ist sie bei pathologischen Zuständen (*Diabetes mellitus*, Zuckerharnruhr) namentlich im Urin enthalten. Künstlich entsteht sie als Bestandteil des sog. Invertzuckers bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Rohrzucker. Fabrikmäßig wird sie durch Erhitzen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen (Stärkezucker).

50 Tl. Stärke werden in eine kochende Mischung von 100 Tl. Wasser und 5 Tl. Schwefelsäure eingetragen. Zunächst geht die Stärke in Dextrin über, welches durch weiteres Kochen in Dextrose übergeführt wird. Die Umwandlung ist beendet, wenn durch Alkohol aus der Lösung kein Dextrin mehr gefällt wird. Man neutralisiert nun die Schwefelsäure mit Calciumkarbonat, entfärbt die vom unlöslichen Gips getrennte Zuckerlösung mit Tierkohle und dampft sie im Vakuum ein. In den Handel gelangt der Stärkezucker entweder als dicker Sirup (Stärkesirup) oder in Form weißer Kristallkrusten (kristallisierter Stärkezucker oder Traubenzucker).

Kleine Mengen lassen sich zweckmäßig aus Honig gewinnen. Letzterer, im wesentlichen ein Gemenge von Dextrose und Lävulose, bildet in frischem Zustande einen dicken Sirup. Nach längerem Stehen scheidet er sich in einen flüssigen, nicht kristallisierenden Teil, die Lävulose, und in einen festen, körnigen, die Dextrose, welche durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann.

Aus Wasser kristallisiert der Traubenzucker mit 1 Mol. H_2O in undeutlichen, warzen- oder blumenkohlartigen Gebilden. Er ist etwa $2\frac{1}{2}$ mal weniger süß als der Rohrzucker. Seine aldehydartige Natur zeigt sich darin, daß er Fehlingsche Lösung, sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduziert. Auf dieses Verhalten gründet sich der Nachweis des Traubenzuckers z. B. im Harn. Durch Oxydation geht er in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Durch Reduktion wird er in

Mannit übergeführt. Der Traubenzucker ist direkt vergärbar und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°).

Fruchtzucker, Lävulose, Fruktose, $C_6H_{12}O_6$, kommt mit Traubenzucker zusammen in vielen süßen Früchten vor und bildet den nicht fest werdenden Anteil des Honigs. Der durch Kochen von Rohrzuckerlösung mit verdünnter Säure erhaltene Invertzucker ist ein Gemenge gleicher Teile Dextrose und Lävulose. Um reine Lävulose darzustellen, versetzt man eine auf $0^\circ C$. abgekühlte Lösung von Invertzucker mit Kalkhydrat. Unter diesen Umständen fällt die Kalkverbindung der Lävulose unlöslich aus, während diejenige der Glykose (Dextrose) gelöst bleibt. Man verteilt die mit Eiswasser gewaschene Lävulosekalkverbindung in Wasser, zersetzt sie durch Einleiten von Kohlensäure und bringt die Lösung im Vakuum zur Trockne. Bei der Oxydation geht die Lävulose in Zuckersäure, schließlich in Oxalsäure über. Sie wirkt ebenso wie Dextrose auf Fehlingsche Lösung und auf Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit reduzierend und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab (l°). Ihr Drehungsvermögen ist stärker als das der Dextrose, so daß Gemische aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose linksdrehend wirken (daher der Name „Invertzucker“).

Lävulose wird neuerdings den Diabetikern zum Versüßen der Speisen und Getränke gereicht, weil diese Zuckerart von den Diabetikern besser ausgenutzt wird als Rohrzucker oder Glykose.

Invertzucker. Eine Lösung von Rohrzucker in Wasser wirkt gegenüber Fehlingscher Lösung nicht reduzierend und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. Erhitzt man die Lösung aber mit kleinen Mengen Säure, so wird der Rohrzucker in ein aus gleichen Teilen Dextrose und Lävulose bestehendes Gemisch gespalten. Ein solches Gemisch reduziert die Fehlingsche Lösung und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach links ab, weil das spez. Drehungsvermögen der Lävulose größer ist als dasjenige der Dextrose. (Die Drehung ist also umgekehrt worden! daher der Name Invertzucker!) Technisch wird der Invertzucker durch Erhitzen von Rohrzuckerlösung mit Kohlensäure unter Druck dargestellt.

Galaktose, $C_6H_{12}O_6$ (nicht mit Milchzucker zu verwechseln!), wird durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Fermente auf Milchzucker erhalten; nebenbei entsteht noch Dextrose.

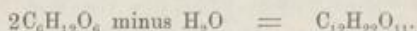


Galaktose ist in Wasser viel schwerer löslich als Dextrose. Sie reduziert leicht Fehlingsche Lösung und geht bei der Oxydation in Schleimsäure über. Naszierender Wasserstoff führt sie in Dulzit über. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r°).

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, kommt in den Früchten von *Sorbus aucuparia* vor. Er reduziert Fehlingsche Lösung und dreht links (l°).

II. Rohrzuckergruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$. (Zuckerartige Polysaccharide.)

Die Glieder dieser Gruppe lassen sich als die extramolekularen Anhydride der vorigen auffassen.



Sie gehen unter Wasseraufnahme (beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei der Einwirkung gewisser Fermente) meist in Glieder der Glykosereihe über (Inversion oder Hydrolyse). — Direkt gärungsfähig sind sie nicht, sie können jedoch vergoren werden, nachdem sie durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in Glykosen verwandelt worden sind.

1. Bienen: Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Saccharose, kommt in geringen Mengen in allen süßen Früchten vor, namentlich aber ist er im Saft des Zuckerrohrs (von *Saccharum officinarum*) und der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) enthalten. Für Europa kommt nur die Zuckergewinnung aus Rüben in Betracht.

Die etwa 12–16% Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst zerkleinert und mit Wasser ausgelaugt. Neuerdings ist besonders das sog. Diffusionsverfahren in Aufnahme. Nach diesem werden die Rüben in feine „Schnitzel“ verwandelt, welche man einer methodischen Auslaugung in Diffusionsapparaten unterwirft. Es hat dies u. a. den Vorteil, daß die ausgelaugten Rübenschnitzel als Viehfutter guten Absatz finden. — Der so gewonnene Saft enthält neben Zucker noch in Wasser gelöste Eiweißstoffe, Farbstoffe, organische Säuren und mineralische Salze. Um diese Stoffe, welche auf die Zuckerlösung zersetzend einzuwirken im stande sind, zu entfernen, setzt man dem Rübensaft unter Erwärmen auf etwa 80° C. Kalkmilch zu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Hierdurch werden die Eiweißverbindungen zum Gerinnen gebracht, die freien organischen Säuren gebunden, die Farbstoffe und Eisen- und Magnesiumverbindungen zum Teil niedergeschlagen; ein Teil des Kalkes verbindet sich dabei mit dem Zucker zu dem in Wasser löslichen, nicht süß schmeckenden Zuckerkalk = Calciumsaccharat. Man läßt nun absetzen, zieht den klaren „geläuterten“ Saft ab und leitet Kohlensäure hinein. Dadurch wird das Calciumsaccharat zersetzt, es fällt Calciumkarbonat aus, während der Zucker in Lösung bleibt. Diese dünne Zuckerlösung wird nach dem Absetzen durch Filter von Tierkohle geleitet, in welchen ihr die färbenden Bestandteile, sowie unorganische Salze und Kalk entzogen werden. Der so erhaltene „Dünnsaft“ wird nun in großen Vakuumapparaten rasch bis zu einer gewissen Konzentration eingedampft und nun als „Dicksaft“ nochmals der Filtration durch Tierkohle unterworfen, um die färbenden Substanzen möglichst zu entfernen. Der so behandelte Dicksaft wird nun nochmals in Vakuumfannen konzentriert, bis er zu kristallisieren beginnt. Er scheidet sich nun in einen kristallisierenden Teil, die Moscowade, und in einen nicht kristallisierenden, braunen Sirup, die Melasse. — Die Moscowade wird in den Zuckerraffinerien durch nochmaliges Auflösen und Entfärben gereinigt und kommt dann entweder als Hutzucker, Würfelzucker oder Farin in den Handel.

Zur Gewinnung von Hutzucker bringt man die konzentrierte, halb erkaltete Zuckerlösung in die bekannten konischen Zuckerformen, welche mit der Spitze, an welcher sie ein kleines Loch haben, nach unten aufgestellt sind. Durch Umrühren verhindert man die Bildung größerer Kristalle. Der Hutzucker wird hierauf, um ihm die letzten Anteile von Melasse zu entziehen und ihm ein feineres Korn, d. h. größere Dichte zu geben, „gedeckt“, d. h. man gießt so oft konzentrierte reine Zuckerlösung auf, bis sie unten ungefärbt wieder abfließt. Schließlich gibt man dem Zuckerhut durch einen blauen Farbstoff (Ultramarin) einen schwach bläulichen Ton, dreht ihm

eine Spi
kristallis
wonnene
stallen.

Die
jedoch d
Kristalli
den sog
zu techn
Na
heißer
stronti
der Mut
wird nu
in Lösu

Na
sie der
Zuckers
Salzen
neue M
A
oder S
„Rum“

D
Prisma
1/3 TI
wäriq
lingsc
rechts
beim
die mi
Erhitz
rieche
Karan
von I
I
geht u
sacch
werde
Salze
Verb

schon
wirkt
Säur
vulos
Inve
möge

eine Spitze an und läßt ihn bei 25° C., zuletzt bei 50° C. trocknen. Der durch Umkristallisieren gereinigte Zucker heißt „Raffinade“, der in einer Operation gewonnene „Melis“. Unter „Kandis“ versteht man Zucker in besonders großen Kristallen.

Die Melasse enthält noch bedeutende Mengen kristallisierbaren Zuckers, welcher jedoch durch die in ihr enthaltenen unorganischen Salze (Kaliumverbindungen) am Kristallisieren verhindert wird. Bisweilen stellt man aus ihr durch Gärung Alkohol, den sog. „Melassespiritus“ dar, der jedoch seines üblen Geruches wegen sich nur zu technischen Zwecken eignet.

Nach dem Strontianverfahren wird die Melasse mit berechneten Mengen heißer Strontiumhydroxydlösung zusammengebracht. Es scheidet sich nunmehr Monostrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5H_2O$ unlöslich ab. Man trennt dieses von der Mutterlauge, rührt es mit Wasser an und leitet Kohlensäure ein. Das Strontium wird nun als Strontiumkarbonat $SrCO_3$ unlöslich abgeschieden, während der Zucker in Lösung geht und durch Eindampfen der Lösung gewonnen wird.

Nach dem Osmoseverfahren löst man die Melasse in Wasser und unterwirft sie der Dialyse (Osmose). Die begleitenden Salze, welche die Kristallisation des Zuckers stören, diffundieren rascher als der Zucker selbst. Die von den begleitenden Salzen durch Dialyse (Osmose) befreite Zuckerlösung liefert also beim Eindampfen neue Mengen kristallisierten Zuckers.

Aus der Melasse des Zuckerrohrs, unter dem Namen *Sirupus hollandicus* oder *Sirupus communis* früher officinell, wird durch alkoholische Gärung der „Rum“ bereitet.

Der Rohrzucker kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen; beim Zerschlagen im Dunkeln leuchtet er. Er löst sich in etwa $\frac{1}{3}$ Th. Wasser, auch in Alkohol auf, in Aether ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung ist neutral, von rein süßem Geschmack, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r^0). Der Rohrzucker schmilzt bei etwa 160° C. und erstarrt beim Abkühlen zu einer durchsichtigen, amorphen Masse (Gerstenzucker), die mit der Zeit wieder kristallinisch und daher undurchsichtig wird. Beim Erhitzen auf 180 bis 200° C. geht er in eine dunkelbraune, eigentümlich riechende, nicht kristallisierbare Masse, in „Karamel“, über; wäßrige Karamellösungen werden unter dem Namen *Zuckercouleur* zum Färben von Bier, Likören etc. verwendet.

Mit Basen, namentlich mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, geht der Rohrzucker *Saccharate* genannte Verbindungen ein, z. B. Kalksaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$. Dieselben sind zum Teil in Wasser löslich und werden aus ihren Lösungen durch Alkohol gefällt. Auch mit einigen Salzen, z. B. mit Kochsalz, vereinigt er sich zu schön kristallisierenden Verbindungen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$.

Der Rohrzucker ist nicht direkt gärungsfähig, er besitzt auch, wie schon erwähnt wurde, reduzierende Eigenschaften nicht. Durch Einwirkung von Fermenten (Invertin) oder beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er in ein Gemisch von gleichen Teilen Dextrose und Lävulose über. In dieser Weise durch Säuren veränderter Zucker heißt Invertzucker, weil er wegen des größeren spezifischen Drehungsvermögens der Lävulose links dreht. Der Invertzucker hat ebenso wie

Dextrose und Lävulose reduzierende Eigenschaften und ist auch direkt gärungsfähig.

Bei der Oxydation liefert der Rohrzucker als Endprodukt Oxalsäure.

Prüfung. Der Rohrzucker löse sich in einem halben Teil Wasser ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen zu einem farblosen und geruchlosen Sirup auf, der sich mit Weingeist in jedem Verhältnis klar mischen läßt (Farbstoff, namentlich Ultramarin). Sowohl wäßrige wie spirituöse Zuckerlösungen sollen ohne Einfluß auf den Lackmusfarbstoff sein. Die wäßrige 5%ige Lösung werde durch Silbernitrat wie durch Baryumnitrat höchstens opalisierend getrübt. Der Zucker sei also fast frei von Chloriden und Sulfaten.

Ausgeschlossen vom pharmazeutischen Gebrauche ist gefärbter Zucker, da das meist zum Färben benutzte Ultramarin mit Säuren, schon mit sauren Fruchtsäften, Schwefelwasserstoff entwickelt.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, *Saccharum Lactis*, Laktose, kommt in einigen tierischen Flüssigkeiten, hauptsächlich in der Milch der Säugetiere vor.

Die Milch der Säugetiere besteht der Hauptsache nach aus etwa 85–88% Wasser, 3–4% Kasein, 4–6% Fett, 3–6% Milchzucker und 0,7% Mineralbestandteile. — Kasein und Milchzucker sind in der Milch in gelöstem Zustande enthalten, das Fett dagegen ist in Form kleiner Fettkügelchen emulsionsartig verteilt. — Wird der Milch das Fett durch Abrahmen entzogen und darauf das Kasein durch Lab abgeschieden, so erhält man eine grünlichgelbe Flüssigkeit, die „Molken“, welche neben Spuren von Fett und Kasein den Milchzucker und Mineralbestandteile in Lösung enthalten. Beim Verdampfen der Molken kristallisiert derselbe in Krusten heraus. Durch wiederholtes Umkristallisieren mit Tierkohle wird er in reinem Zustande erhalten und entweder in dicken Krusten oder in walzenförmigen Kristallmassen in den Handel gebracht.

Der Milchzucker bildet harte, weißliche Kristalle, die in 7 Tl. Wasser von 15° C. oder in gleichen Teilen siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist er unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt nur wenig süß; sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab (r^0) und reduziert Fehlingsche Lösung sowie Wismutsalze in alkalischer Flüssigkeit. — Der Milchzucker ist nicht direkt gärungsfähig. Durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren wird er in Galaktose und in Dextrose gespalten, welche beide direkt gärungsfähig sind. Durch Oxydation geht er zunächst in Schleimsäure, schließlich in Oxalsäure über.

Seines hohen Preises wegen ist der Milchzucker mannigfachen Verfälschungen, namentlich mit Traubenzucker und Rohrzucker, ausgesetzt.

Prüfung. Werden 15 g Milchzucker mit 50 ccm verdünntem Weingeist $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, so darf das Filtrat beim Vermischen mit 1 Raumteil absolutem Alkohol sich nicht trüben (Dextrin) und beim Verdampfen nicht mehr als 0,04 g Rückstand hinterlassen. (Rohrzucker, Traubenzucker sind in verdünntem Weingeist reichlich löslich.)

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, Malzzucker, entsteht neben Dextrin durch Einwirkung von Malz oder Diastase auf Stärke und ist daher im Malzextrakt enthalten. Aus heißem Alkohol kristallisiert sie in feinen weißen Nadeln. Rechts drehend, (r^0) reduzierend, süß schmeckend.

Trehalose oder Mykose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$, kommt im Mutterkorn (*Secale cornutum*) und in der Trehala-Manna vor. Schmeckt süß und dreht rechts (r°).

III. Trisaccharide

Melitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, Raffinose, ist in der australischen Manna enthalten. Die wäßrige Lösung schmeckt schwach süß und dreht rechts (r°). Sie ist in kleinen Mengen auch in den Zuckerrüben enthalten, bleibt zunächst in der Melasse und kristallisiert später mit den Nachprodukten aus. Sie erhöht die Rechtsdrehung des Zuckers und heißt deshalb auch Pluszucker.

IV.

Zellulosegruppe $(C_6H_{10}O_5)_n$; nicht zuckerartige Polysaccharide. 2) Polysaccharide

Die Glieder dieser Gruppe können ihrer empirischen Formel nach als die intramolekularen Anhydride der Glykosen aufgefaßt werden. $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$. Es ist übrigens wahrscheinlich, daß die wahren Formeln dieser Körper Multipla der Formel $C_6H_{10}O_5$, also $(C_6H_{10}O_5)_n$ sind, so daß die Glieder der Zellulosegruppe jedenfalls eine kompliziertere Zusammensetzung haben als diejenigen der Rohrzuckergruppe.

Zellulose, $C_6H_{10}O_5$, bildet den Hauptbestandteil aller pflanzlichen Zellmembranen, ist also der Hauptbestandteil des Holzes, der Baumwolle, des Flachses, Hanfes, Papiers. Reine Zellulose stellt man am besten dar, indem man Baumwolle nacheinander mit Natronlauge, Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether auszieht. Durch diese Lösungsmittel werden die in dem Rohprodukt enthaltenen Fremdstoffe (organische Basen, Salze etc.) entfernt. — Reine Zellulose ist rein weiß und besitzt eine ganze Reihe schätzenswerter Eigenschaften. Sie ist z. B. sehr aufsaugungsfähig, worauf ihre Verwendung zu Filtrierpapier, zu Wundverbänden etc. zurückzuführen ist. Sie ist ferner in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, außerdem der Fäulnis nicht ausgesetzt. Alle diese Eigenschaften machen sie zu einem geradezu unentbehrlichen Material für die wichtigsten Lebensbedürfnisse (Kleidung). Chemisch charakterisiert sich die Zellulose durch ihre Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferlösung (Schweizersches Reagens); beim Ansäuern der Lösung fällt die Zellulose wieder unverändert aus. Durch Jod wird sie nicht blau gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt sie große Mengen Oxalsäure. Beim trockenen Erhitzen der Zellulose resultieren die unter der trockenen Destillation des Holzes aufgeführten Produkte (s. S. 345). Kurze Zeit hindurch mit konz. Schwefelsäure behandelt, geht sie in Amyloid über, einen in Wasser löslichen Körper, der mit Jod violette Färbung gibt. Papier, welches durch kurze Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandelt ist, heißt Pergamentpapier. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure geht sie in Dextrin über.

Holzzellulose. Große Mengen Zellulose werden gegenwärtig aus Holz dargestellt. Das möglichst astfreie Holz wird zerkleinert und mit Calciumbisulfatlösung unter Druck gekocht, wobei die Holzsubstanz gelöst wird, während die Zellulose ungelöst zurückbleibt. Diese Sulfitzellulose ist nach dem Auswaschen mit Wasser so rein weiß, daß sie direkt weiter verarbeitet werden kann, z. B. zu Papier.

Das lediglich durch Zerkleinern (Schleifen) von Holz gewonnene Produkt, welches also keiner Kochoperation unterzogen worden ist, heißt „Holzschliff“.

Behandelt man Zellulose mit starker Salpetersäure oder mit Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, oder Schwefelsäure und Salpeter, so erhält man Salpetersäureester der Zellulose, denen fälschlich die Namen von Nitrozellulosen beigelegt werden. Je nach der Wahl der Agentien erhält man Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, die alle das gemein haben, daß sie mit furchtbarer Kraft explodieren. Dinitrozellulose $C_6H_8(NO_3)_2O_3$ ist in Aether löslich und dient unter dem Namen „Kolloxylin“ zur Darstellung von Kollodium. Trinitrozellulose $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ ist in Aether unlöslich und findet unter den Namen „Schießbaumwolle“ oder „Pyroxylin“ in der Sprengtechnik Verwendung.

Kollodium. 400 Tl. roher Salpetersäure werden mit 1000 Tl. roher Schwefelsäure in einem irdenen oder Porzellangefäß vorsichtig gemischt. Nachdem die Mischung auf 20° C. erkaltet ist, drückt man in dieselbe 55 Tl. gereinigter Baumwolle hinein und läßt das Ganze 24 Stunden lang bei $15-20^{\circ}$ C. stehen. Darauf bringt man die Mischung auf einen Trichter und überläßt sie 24 Stunden lang sich selbst, damit der Säureüberschuß abtropfen kann. Nach dieser Zeit wird die auf dem Trichter zurückgebliebene Kollodiumwolle in viel Wasser gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagiert, hierauf gepreßt und bei 25° C. getrocknet.

Die Darstellung ist womöglich in der warmen Jahreszeit vorzunehmen, um das Trocknen in der Sonnenwärme ausführen zu können, da dasselbe, in Trockenschränken vorgenommen, eine sehr gefährliche Operation ist. — Das erhaltene Produkt ist Kolloxylin oder Dinitrozellulose $C_6H_8(NO_3)_2O_3$.

Zur Darstellung von Kollodium löst man 2 Tl. Kolloxylin in einer Mischung von 42 Tl. Aether und 6 Tl. Alkohol durch Schütteln auf. Geringe Mengen höher nitrierter Verbindungen bleiben beim Absetzen ungelöst als Bodensatz zurück.

Das Kollodium hinterläßt beim Verdampfen ein sog. Kollodiumhäutchen, welches der Haut stark anhaftet. Es dient daher in der Medizin, um die Luft von Wunden oder Körperteilen abzuschließen. In größeren Mengen wird es in der Photographie, ferner zur Anfertigung der sog. Kollodiumballons benützt. Wie alle Aether enthaltenden Präparate ist auch das Kollodium sehr feuergefährlich und erfordert daher bei seiner Handhabung größte Vorsicht.

Pyroxylin wird durch Einwirkung höchst konz. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Baumwolle erhalten und eignet sich seiner Unlöslichkeit in Aether wegen nicht zur Kollodiumbereitung. — Es wird, wie schon bemerkt, als Sprengmittel gebraucht, z. B. zur Füllung von Torpedos. Es ist übrigens eine sehr gefährliche Verbindung, da sie nicht bloß durch Druck und Schlag, sondern bisweilen sogar ohne jede äußere Veranlassung explodiert.

Rauchloses Pulver wird dargestellt, indem Pyroxylin und Pikrinsäure mit Hilfe gewisser Lösungsmittel, z. B. Kampfer, Naphthalin u. dergl. in eine homogene Masse verwandelt und in Blättchenform gebracht werden.

Stärke, $C_6H_{10}O_5$, ^{1/2, 10/15/20 + 2/40} *Amylum*, kommt, einige ganz niedrige Kryptogamen ausgenommen, in allen Pflanzen vor. Sie wird als das erste Assimilationsprodukt angesehen, welches die Pflanzen unter dem Einfluß von Licht und Luft in ihren chlorophyllhaltigen grünen Organen (Laubblättern) aus Kohlensäure und Wasser herstellen. Obgleich nun zweifellos die Stärke wesentlich in den grünen Lauborganen bereitet wird, so sind diese Teile der Pflanzen doch nicht die an Stärke reichsten, vielmehr findet die Aufspeicherung der Stärke namentlich statt in den Früchten und Samen (Getreidekörner, Kastanien), ferner im Mark (bei den Palmen), in vielen Wurzeln und Wurzelstöcken (z. B. den Kartoffelknollen und Wurzelstöcken von *Maranta*).

Die Stärke ist in den Zellen durchweg in geformtem Zustande, d. h. in Form charakteristisch ausgebildeter Stärkekörner vorhanden, welche in das Protoplasma eingebettet sind. Um die Stärke recht vollständig zu gewinnen, müssen die Zellmembranen zerrissen werden, damit das Wasser die erstere möglichst vollständig wegschwemmen kann. Form und Größe der einzelnen Stärkekörner sind bei verschiedenen Pflanzen sehr verschieden; in vielen Fällen sind Form und Größe der Stärkekörner für gewisse Pflanzen charakteristisch (z. B. die knöchelartigen Stärkekörner der Euphorbiazeen). Im allgemeinen sind die Stärkekörner rundlich oder mehr oder weniger oval. Unter dem Mikroskope zeigen sie meist mehr oder weniger deutliche Schichtung. Die einzelnen Schichten sind entweder konzentrisch oder um einen exzentrisch (d. h. um einen außerhalb des Zentrums) liegenden Punkt gruppiert. Die dunklen Streifen bestehen aus Zellulose und bilden ein Skelett, in welches die eigentliche Stärkesubstanz, die Granulose, eingebettet ist. Zur Gewinnung der Stärke kann jedes an Stärke reiche Pflanzenorgan herangezogen werden. So entstammt z. B. die Kartoffelstärke den Knollen der Kartoffel, die Weizenstärke den Körnern des Weizens, die Reisstärke den Reiskörnern, die Sagostärke dem Marke der Sagopalme, die Marantastärke den Wurzeln von *Maranta arundinacea*. Die Gewinnungsweise ist in allen Fällen die gleiche:

Die Stärke enthaltenden Rohmaterialien wie Kartoffeln, Weizen, Mais, Reis etc. werden durch Reiben, Mahlen oder Schrotten zerkleinert, hierauf mit viel Wasser an-

gemengt und der Brei durch ein feines Haarsieb gerieben oder durch Heber rasch abgezogen. In dem abgezogenen Wasser ist die Stärke suspendiert und setzt sich nach einiger Zeit der Ruhe zu Boden. Geringe Mengen von Proteinsubstanzen (Eiweiß und Kleber), die ihr so noch beigemischt sind, entfernt man durch Gärung. Diese tritt ein, wenn man das Gemisch einige Tage sich selbst überläßt. Nach wiederholtem Dekantieren mit Wasser wird die Stärke auf Leinwandtüchern gesammelt, zentrifugiert und dann in dünnen Schichten bei nicht über 60° C. getrocknet.

Im reinen Zustande bildet die Stärke ein weißes, mehr oder weniger glänzendes Pulver ohne Geruch und Geschmack, welches in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, überhaupt durch kaltes Wasser nicht verändert wird. Beim Erwärmen mit Wasser quillt die Stärke stark auf, und man erhält je nach der Menge des Wassers einen dünneren oder konsistenteren Schleim, welcher Stärkekleister genannt wird; derselbe enthält geringe Mengen von Stärke gelöst. — Wird Stärke der Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren ausgesetzt, so geht sie zunächst in Dextrin, dann in Maltose, schließlich in Glykose über. Umwandlung in Dextrin erfolgt auch beim bloßen Erhitzen der Stärke auf etwa 250° C. Auf letzteren Umstand ist die Tatsache zurückzuführen, daß die Rinden unseres Brotes reichlich Dextrin enthalten, welches denselben ihren Glanz und ihre klebenden Eigenschaften verleiht. Chemisch charakterisiert sich die Stärke dadurch, daß sie selbst in sehr geringen Mengen mit Jodlösung tiefblaue Färbung annimmt. Man benützt daher Stärkelösung als Reagens auf Jod und umgekehrt Jod als Reagens auf Stärke. Die dabei entstehende blaue Verbindung wird Jodstärke genannt. Die blaue Färbung ist nur in der Kälte beständig; beim Erhitzen verschwindet sie, stellt sich aber nach dem Erkalten wieder ein. Auch Reduktionsmittel, z. B. schweflige Säure, unterschwefligsaures Natrium, Zinnchlorür, verhindern das Eintreten der blauen Färbung. In Deutschland wird namentlich Weizenstärke und Kartoffelstärke, neuerdings auch Maisstärke, produziert. Erstere steht im Preise höher und wird besonders für Klebzwecke (Buchbinderkleister) und zum Steifen der Wäsche vorgezogen; sie ist auch von dem Arzneibuche aufgenommen. Die Kartoffelstärke wird besonders zur Herstellung von Backwaren (Puddings, Torten etc.) geschätzt, die Maisstärke wird vielfach der Weizenstärke substituiert.

Amylum Tritici, Weizenstärke, ist ein feines weißes Pulver, welches bei 150facher Vergrößerung aus fast kreisrunden Körnern zu bestehen scheint, von denen die einen klein, andere, aber weniger zahlreich vertretene, bedeutend größer sind. Andere Stärkemehlsorten werden mikroskopisch durch abweichende Form der einzelnen Körner erkannt. Kartoffelstärkekörner sind beispielsweise bedeutend größer und mehr oval. Der Aschengehalt der Stärke soll 1% nicht übersteigen, widrigenfalls mineralische Verunreinigungen vorliegen würden. Mit 50 Th. Wasser gekocht, gebe die Weizenstärke einen dünnen trüben Schleim, welcher weder Geruch noch Geschmack besitzt, auch Reagenzpapier nicht verändert. (Kartoffelstärkekleister besitzt eigentümlichen Geruch.)

Inulin, $C_6H_{10}O_5$, Alantstärkemehl, kommt in einigen Pflanzen, namentlich in den Wurzeln von *Inula Helenium* vor. Es ist in heißem Wasser ohne Kleisterbildung löslich und wird durch Alkohol kristallinisch gefällt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Glykogen, $C_6H_{10}O_5$, Leberstärke, ist in den Lebern der Säugetiere, ferner im Pferdefleisch enthalten. Die wäßrige Lösung wird durch Jod braunrot gefärbt. Zersetzt sich sehr leicht unter Bildung von Dextrose.

Dextrinum, Dextrin, $C_6H_{10}O_5$, Stärkegummi, soll in vielen Pflanzen, auch im Fleische der Herbivoren, z. B. im Pferdefleische, vorkommen. Es ist ein Umwandlungsprodukt der Stärke und entsteht aus dieser beim Erhitzen auf $200-250^{\circ} C.$, ferner bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnten Säuren auf Stärke (s. vorher). Im Handel kommen mehr oder weniger reine, technisch dargestellte Dextrinsorten vor, welche je nach der verschiedenen Bereitungsweise verschiedene Namen führen. *Leiocom* oder *Leiogomme* ist durch einfaches Erhitzen von Kartoffelstärke erhaltenes Dextrin, *Gommeline* wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Stärke erhalten; beide Sorten enthalten noch unveränderte Stärke, geben also mit Jodlösung blaue Jodstärke.

Das Dextrin bildet hellgelbe, gummiartige Massen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich sind. Die konz. wäßrige Lösung ist physikalisch dem Gummischleim ähnlich; sie hat rechts drehende (r°) Eigenschaften (daher der Name Dextrin, von *dexter* rechts). Durch Alkohol wird das Dextrin aus seiner wäßrigen Lösung gefällt. Jodlösung gibt mit reinem Dextrin nicht blaue Färbung, alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Lösung) wird von reinem Dextrin nicht reduziert. Das Dextrin wird gegenwärtig in großen Quantitäten als Ersatz der Gummiarten verwendet, z. B. in der Seiden- und Kattundruckerei, in der Appretur, ferner zum Kleben, zum Verdicken von Farben, in der Papierfabrikation, in Buntpapier- und Tapetendruckereien und zu vielen anderen Gebrauchszwecken.

Medizinische Verwendung findet es namentlich zu chirurgischen Verbänden.

Versuch. Man erhitzt Weizenstärke oder Kartoffelstärke (100 g) in einem flachen Gefäß, z. B. in einem Eierkuchentiegel, unter beständigem Umrühren auf einem mäßigen offenen Feuer. Wenn die Stärke hellgelbe Färbung angenommen hat, ist sie zum größten Teile in Dextrin umgewandelt. — Die Köchin wandelt bei Herstellung der sog. Einbrennen Stärkemehl in Dextrin um.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter diesem Namen werden eine Reihe pflanzlicher Produkte zusammengefaßt, welche amorph und durchscheinend sind und mit Wasser zu einem klebrigen Schleim aufquellen, aus dem sie durch Alkohol wieder gefällt werden. Das wichtigste Gummi, das *Gummi arabicum*, ist das Calciumsalz der Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$ und stammt von *Acacia mimosa* oder *A. Senegal* ab. Es löst sich im doppelten Gewicht Wasser vollkommen zu einem hellgelben Schleim auf, welcher von neutralem Bleiacetat nicht, von basischem Bleiacetat aber schon in großer Verdünnung stark getrübt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid erstarrt der Gummischleim zu einer schwer löslichen, braunen, gelatinösen Masse. — Die hauptsächlichste Verfälschung des arabischen Gummi ist Dextrin.

Man erkennt dieses am besten an den stark rechts drehenden Eigenschaften der wäßrigen Lösung.

Das *Kirschgummi* enthält Metarabinsäure (Cerasin) $C_6H_{10}O_5$, die aus China stammende Pflanzengallerte *Agar-Agar* Pararabin (Gelose) $C_6H_{10}O_5$.

Bassorin, $C_6H_{10}O_5$, Pflanzenschleim, bildet den Hauptbestandteil vieler Pflanzenschleime, z. B. des Traganthes, des Schleimes der Salepknollen, des Leinsamens, des Flohsamens, der Quittenkerne und anderer. Es unterscheidet sich von den Gummiarten dadurch, daß es in Wasser zwar stark aufquillt, sich aber nicht darin löst. — Das Kirschgummi ist ein Gemenge von Metarabinsäure und Bassorin; es quillt daher in Wasser nur auf.

Fäulnis und Gärung.

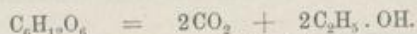
42+8
Fäulnis. Wenn ein organischer, eiweißartiger Körper an irgend einem Punkte eine Zersetzung erleidet, welche sich von diesem Punkte aus ohne äußeres Zutun nach und nach über seine ganze Masse verbreitet, so sagen wir „er fault“. Nur eine Anzahl solcher organischen Verbindungen, welche neben Stickstoff zugleich Schwefel enthalten, also hauptsächlich die unter den Namen der Eiweiß- oder Protein-substanzen zusammengefaßten, sind fäulnisfähig, die Summe der übrigen nicht. So ist das Faulen von Eiweißstoffen (Eiweiß, Fleisch etc.) eine bekannte Tatsache; Essigsäure, Alkohol, Zucker, Zellulose faulen dagegen nicht, sie enthalten eben weder Stickstoff noch Schwefel. Als Ursache der Fäulnis wird gegenwärtig angenommen, daß die stets in der Luft vorhandenen Keime mikroskopischer Organismen (Fäulnisbakterien) auf die fäulnisfähige Substanz gelangen und deren Zerfall durch ihre in manchen Fällen rapid schnelle Entwicklung veranlassen. Der bei jeder Fäulnis sich entwickelnde üble Geruch ist auf die Bildung flüchtiger schwefel- und phosphorhaltiger organischer Verbindungen zurückzuführen. — Indessen ist das Zustandekommen von Fäulnis an gewisse Voraussetzungen geknüpft. Vor allen Dingen ist die Gegenwart von Wasser unbedingt notwendig. Wasserfreie Eiweißkörper faulen nicht, weshalb man Eiweiß, Fleisch, Kasein in trockenem Zustand bringt (Konserven), um sie vor Fäulnis zu schützen. Ferner findet Fäulnis nur innerhalb gewisser Temperaturen, am günstigsten zwischen 20–35° C. statt; unterhalb 0° C. und oberhalb 100° C. tritt Fäulnis nicht ein. Darauf gründet sich beispielsweise die Konservierung von Fleisch und anderen Eiweißstoffen durch Kälte bzw. durch Erhitzen. Auch der Luftzutritt spielt eine gewisse Rolle. Hat nämlich der Sauerstoff zu einem faulenden Körper ungehinderten Zutritt, so verläuft der Fäulnisprozeß ungemein schnell, die betreffenden Verbindungen gehen allmählich in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak über; man nennt ihn dann *Verwesung*. Bei mangelndem Luftzutritt erfolgt die Fäulnis auf Kosten des Sauerstoffs der betreffenden organischen Substanzen, es bilden sich dabei Körper von höherem Kohlenstoffgehalt, man nennt diesen Prozeß „*Vermoderung*“. Als solche wird z. B. die Umwandlung des Holzes früherer Vegetationen in die fossilen Kohlen aufgefaßt.

20-35°
Heißer Fäulnis
Gärung. Die nicht fäulnisfähigen Körper können ihrerseits klassifiziert werden in gärungsfähige und nichtgärungsfähige. Erstere sind solche, welche bei der Einwirkung eines Gärungserregers (Ferment, Enzym) in bestimmte, meist einfachere Körper gespalten werden. Zu ihnen gehören namentlich die Kohlehydrate, wie Zucker, Stärke und manche Alkohole. In der Regel ist das Gärungsprodukt einfacher zusammengesetzt als das vergorene Material, z. B. Alkohol C_2H_5OH einfacher als Zucker $C_6H_{12}O_6$, bisweilen jedoch führt die Gärung auch zu komplizierteren Verbindungen, wie dies das Entstehen der Buttersäure $C_4H_8O_2$ aus Milchsäure $C_3H_6O_3$ zeigt. Wir verstehen also unter Gärung einen Vorgang, bei welchem ein nicht fäulnisfähiger Körper durch Einwirkung eines Gärungserregers in bestimmte andere Verbindungen gespalten wird. Die die Gärung erregende Substanz wird *Ferment* genannt und ist entweder ein ungeformter Eiweißkörper (Enzym) oder ein organisiertes Wesen (Pilz). Eine und dieselbe gärungsfähige Substanz kann unter verschiedenen Bedingungen,

nämlich unter dem Einflusse verschiedener Fermente, sehr verschiedene Produkte liefern. Zucker kann Alkohol, aber auch Milchsäure oder Buttersäure geben. Je nach dem bei der Gärung resultierenden Hauptprodukt unterscheidet man alkoholische oder geistige Gärung, essigsäure, milchsäure, buttersäure, schleimige etc. Gärung. Am besten von allen ist die alkoholische Gärung untersucht.

Auf den günstigen Verlauf jeder Gärung sind folgende Punkte von Einfluß: Die zu vergärenden Flüssigkeiten dürfen nicht zu konzentriert sein. So vergärt z. B. eine dünne Zuckerlösung sehr leicht, während eine konzentrierte, wie *Sirupus simplex*, fast unbegrenzt haltbar ist. — Die Temperatur muß in gewissen Grenzen liegen. Im allgemeinen verlaufen alle Gärungen am günstigsten zwischen 15 und 35° C. Unter 0° C. und über 100° C. hört jede Gärung auf. Es beruht hierauf das Aufkochen gärender Sirupe. Von günstigem Einflusse auf die Gärung ist ferner die Anwesenheit sog. Nährstoffe, d. h. phosphorsaurer und Ammoniaksalze. — Schädlich beeinflusst bzw. aufgehoben wird die Gärung durch zu hohe Konzentration der zu vergärenden Substanzen, ferner durch zu niedrige oder zu hohe Temperaturen; endlich durch Anwesenheit gewisser Chemikalien. Zu diesen gehören Arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Chlorzink, Phenole, Salizylsäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Borsäure u. a. m.

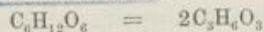
Alkoholische Gärung wird durch den Pilz *Saccharomyces cerevisiae* (d. h. die Hefe) veranlaßt. Bis vor wenigen Jahren wurde die alkoholische Gärung als ein Stoffwechselprozeß der Hefepilze aufgefaßt, d. h. man nahm an, die Hefepilze nehmen als Nahrung Zucker auf, während sie als Stoffwechselprodukte Alkohol und Kohlensäure ausschieden. Durch die Arbeiten von *Buchner* (1900) ist festgestellt worden, daß die Hefe ein ungeformtes Ferment (Enzym) ausscheidet, welches Zymase genannt wird, und daß diese Zymase die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol verursacht. Direkt gärunsfähig sind die Glykosen von der Formel $C_6H_{12}O_6$, von denen namentlich der Traubenzucker in Betracht kommt. Die Gärung verläuft nach der Gleichung



Zuckerarten der Rohrzuckergruppe, sowie die Glieder der Stärkegruppe sind nicht direkt vergärbare, sie müssen vielmehr vorher in Glykosen umgewandelt werden. Dies geschieht bei der Stärke meist durch *Diastase*, ein in keimender Gerste enthaltenes Ferment. Die Gärung findet am besten zwischen 15 und 20° C. statt. Durch Anwesenheit anderer Pilzarten werden als Nebenprodukte die Fusedöle gebildet.

Essigsäuregärung. Dünne alkoholische Flüssigkeiten werden durch den Pilz *Bacillus aceticus* in Essigsäurelösungen umgewandelt. Die Gärung erfolgt am besten zwischen 20—25° C. Sollen zucker- oder stärkehaltende Materialien auf Essigsäure verarbeitet werden, so muß der Essigsäuregärung die alkoholische Gärung vorausgehen. — Bei längerem Zutritt von Luft zu dünnen Essigsäurelösungen treten in diesen die sog. Essigälchen, *Anguilulae Aceti*, als Trübung auf. Dieselben verbrauchen Essigsäure und vermindern den Gehalt der Lösungen. — Zusatz von Alkohol oder Erwärmen auf 80° C. macht ihrem Dasein ein Ende.

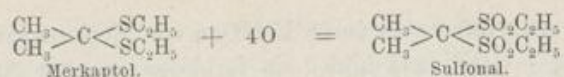
Milchsäuregärung findet unter dem Einfluß eines stäbchenförmigen Fermentes *Bacillus Acidi lactici*, namentlich bei Gegenwart von Eiweißsubstanzen (Kasein) statt. Die Glykosen vergären direkt zu Milchsäure, die



Glieder der Rohrzuckergruppe müssen vorher (durch Weinsäure) in Glykosen übergeführt werden. Die Gärung verläuft am besten zwischen 30 und 35° C., Bedingung ist, daß die Flüssigkeit bis zu Ende schwach alkalisch gehalten wird (durch ZnO , $NaHCO_3$), da sonst Buttersäuregärung eintritt. 30°-35°
(alkalisch)

Buttersäuregärung entsteht leicht aus Milchsäuregärung, wenn die bei dieser gebildete Milchsäure nicht durch Alkalien (ZnO , $NaHCO_3$) gebunden wird. Sie wird durch ein vom Milchsäureferment verschiedenes, gleichfalls stäbchenförmiges Ferment, *Bacillus butyricus*, bedingt und verläuft am besten zwischen 40 und 50° C. 40°-50°
(frisch)

Schleimige Gärung. Traubenzucker wird durch diese Gärung in Mannit, Milchsäure und eine ungemein schleimige Substanz verwandelt. Diese Gärung wird



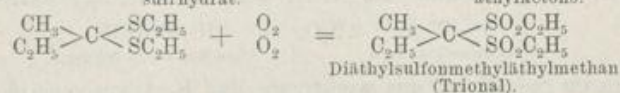
welche durch Umkristallisieren aus Wasser rein dargestellt werden kann.

Farblose, geruchlose und geschmacklose Kristalle, beim Erhitzen völlig flüchtig, in 500 Tl. kaltem oder 15 Tl. siedendem Wasser, ferner in 65 Tl. kaltem oder 2 Tl. siedendem Weingeist, ebenso in 135 Tl. Aether löslich. Die Lösungen sind neutral. Schmelzpunkt 125 bis 126° C. — Wird 0,1g Sulfonal im Probierrohre mit gepulverter Holzkohle erhitzt, so tritt der widerliche Geruch nach Merkaptan auf. *die Gerüche in der Fäulnisbildung im Körper - gelblich - Fäulnisbildung*

Prüfung. Beim Auflösen in siedendem Wasser darf sich kein Geruch zeigen (Merkaptan, Merkaptol). — Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung darf weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) verändert werden. — 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung darf durch 10 ccm der nach dem Erkalten filtrierten Lösung nicht sofort entfärbt werden. (Merkaptol und andere fremdartige organische Verunreinigungen, da Sulfonal gegen Kaliumpermanganat indifferent ist.)

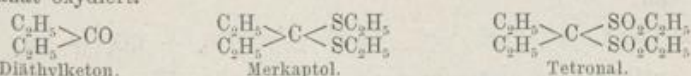
Aufbewahrung. Vorsichtig; Gebrauch als Schlafmittel.

Methylsulfonal, Diäthylsulfonmethyläthylmethan, Trional, wird erhalten, wenn man Aethylsulphydrat (Aethylmerkaptan) mit Methyläthylketon kondensiert und das entstehende Merkaptol durch Kaliumpermanganat oxydiert.



Farblose Kristalltafeln, in 320 Tl. Wasser löslich, bei 76° C. schmelzend. Als Hypnotikum wie Sulfonal gebraucht.

Tetronalium. Diäthylsulfondiäthylmethan, Tetronal. Diäthylketon wird mit Aethylmerkaptan kondensiert und das entstandene Merkaptol mit Kaliumpermanganat oxydiert.



Farblose Kristalltafeln, in 450 Tl. Wasser löslich, bei 85° C. schmelzend. Als Schlafmittel im Gebrauch.

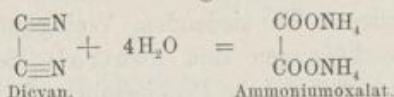
Vom Methan können wir eine Anzahl von Verbindungen ableiten, für die sich bei den anderen Kohlenwasserstoffen Analoga nicht finden, nämlich die Cyanverbindungen und die Derivate der Kohlensäure. Dieselben sollen daher ihren Platz hier finden.

Cyanverbindungen. *B 10*

Dicyan, C_2N_2 , freies Cyan; $\text{CN}-\text{CN}$. Die Cyangruppe $-\text{C}\equiv\text{N}$ ist als solche in freiem Zustande nicht existenzfähig. Durch Aneinanderlagerung zweier Cyangruppen dagegen entsteht das freie Cyan $\text{C}\equiv\text{N}$



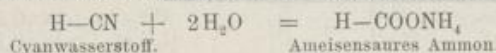
Dasselbe wird am einfachsten durch Erhitzen von Mercuricyanid gewonnen $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg} + (\text{CN})_2$ und bildet ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruche mit höchst giftigen Eigenschaften. Durch einen Druck von vier Atmosphären wird es zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei -35°C . erstarrt. Beim Kochen mit Wasser geht es in Oxalsäure über und ist



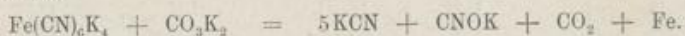
daher als Nitril der Oxalsäure aufzufassen. Umgekehrt kann es auch durch Destillation von Ammoniumoxalat mit Phosphorsäureanhydrid, welches hier einfach Wasser entziehend wirkt, gewonnen werden.



Cyanwasserstoff, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, *Acidum hydrocyanicum*, Blausäure, wurde im unorganischen Teil besprochen. Sie wird praktisch dargestellt durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure. In wasserfreiem Zustande bildet sie eine farblose, stark nach bitterem Mandelöl riechende Flüssigkeit von furchtbar giftigen Eigenschaften. Unter Aufnahme von Wasser wandelt sie sich in ameisen-saures Ammon um; sie kann daher als Nitril der Ameisensäure aufgefaßt werden.



Von ihren Salzen ist das wichtigste das Kaliumcyanid oder Cyankalium KCN. In reinem Zustande wird es durch Einleiten von Blausäure in alkoholisches Kaliumhydroxyd erhalten; technisch stellt man es durch Glühen eines Gemenges von trockenem, gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche dar.



Man entfernt das abgeschiedene, feinverteilte Eisen durch Filtration des geschmolzenen Flusses durch porösen Ton und erhält ein durch etwas cyansaures Kalium verunreinigtes Cyankalium.

Das Kaliumcyanid ist ein weißes Salz. In Wasser ist es leicht, in Alkohol kaum löslich. Schon durch die Kohlensäure der Luft wird es unter Abscheidung von Blausäure zersetzt, besitzt daher stets deren eigentümlichen Geruch. In Bezug auf Giftigkeit ist es der Blausäure etwa gleich.

In der Technik dient es namentlich zu galvanischen Operationen, da es die Eigenschaft hat, mit sonst unlöslichen Metallecyaniden lösliche Doppelverbindungen zu bilden (s. S. 212). Es wird ferner als Reduktionsmittel benützt, da es beim Schmelzen mit den Oxyden der Schwermetalle diesen Sauerstoff entzieht und selbst in cyansaures Kalium übergeht.

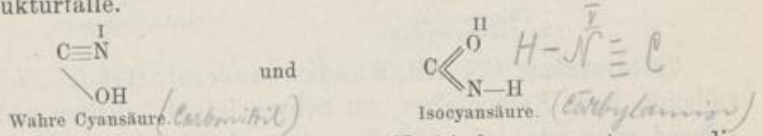


CH₃CN *CO₂N≡C*
Nitrile in Nitrile (-N≡C)

Die Ester der Cyanwasserstoffsäure haben wir schon unter dem Namen der Säurenitrile oder Cyanide besprochen, z. B. den Methylester CH₃CN als Acetonitril kennen gelernt (s. S. 361).

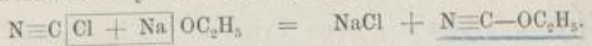
Sauerstoffverbindungen des Cyans.

Der empirischen Formel CNOH für die Cyansäure entsprechen zwei mögliche Strukturfälle.



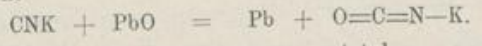
Die nach Formel I zusammengesetzte Verbindung nennt man die wahre Cyansäure, die der Formel II entsprechende Isocyansäure, es ist jedoch noch nicht gewiß, von welcher Formel sich die gewöhnlichen Derivate der Cyansäure ableiten.

Cyansäure, H—O—C≡N, entsteht durch Destillation der polymeren Cyanursäure C₃N₃O₃H₃ und bildet eine farblose, wie Essigsäure riechende Flüssigkeit, die nur unter 0° C. beständig ist. Ueber 0° C. geht sie, bisweilen unter explosionsartigem Aufkochen, in eine weiße undurchsichtige Masse — in Cyamelid über. Mit Metallhydroxyden bildet sie Salze — Cyanate — es ist jedoch noch nicht erwiesen, ob dieselben mit den gewöhnlichen cyansauren Salzen identisch sind. Die Ester der wahren Cyansäure heißen Cyanätholine. Nur der Aethylester ist gegenwärtig näher untersucht, und zwar angeblich durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyanchlorid erhalten worden.

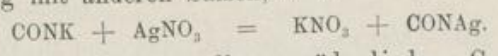


Isocyansäure, O=C=N—H, ist in freiem Zustande bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt dagegen an, daß die bekannten oder sog. gewöhnlichen cyansauren Salze sich von dieser Säure ableiten.

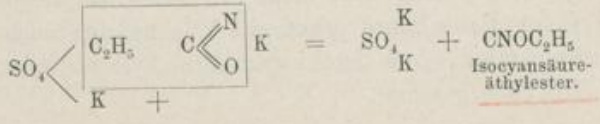
Kaliumisocyanat O=C=N—K wird durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser mit leicht reduzierbaren Metalloxyden z. B. Bleioxyd, erhalten.



Die übrigen Salze der Isocyansäure entstehen aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit anderen Salzen, z. B.



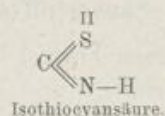
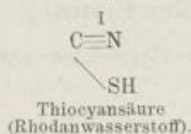
Die Ester der Isocyansäure, die gewöhnlichen Cyansäureester, werden durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit cyansaurem Kalium erhalten, z. B.



§. 12

Schwefelverbindungen des Cyans.

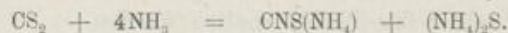
Ebenso wie bei der Cyansäure, so sind auch nach der empirischen Formel bei der Thiocyansäure CNSH zwei Strukturfälle möglich.



Thiocyansäure CN.SH, Rhodanwasserstoffsäure, wird durch Destillation ihres Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten und bildet eine stehend riechende, bei -12° C. erstarrende Flüssigkeit. Die Säure selbst, sowie ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen intensiv rot.

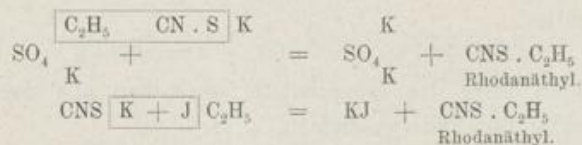
Thiocyansaures Kalium, CNSK, Rhodankalium, *Kalium sulfocyanatum*, wird durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalze mit Pottasche und Schwefel erhalten. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert das Salz in langen, farblosen, leicht zerfließlichen Prismen. Wichtiges Reagens auf Eisenoxydsalze!

Thiocyansaures Ammonium, CNSNH₄, Rhodanammonium, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium (Nachweis der Blausäure). Technisch wird es dargestellt durch Einleiten von wasserfreiem Ammoniak in ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff.



Es kristallisiert in farblosen großen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen auf 170° C. geht es in den isomeren Thioharnstoff über.

Die Ester der wahren Thiocyansäure entstehen beim Destillieren der ätherschwefelsauren Alkalisalze mit Rhodankalium oder durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Rhodankalium.

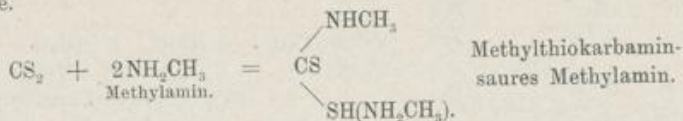


Sie werden Rhodanester genannt und sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von lauchartigem Geruch.

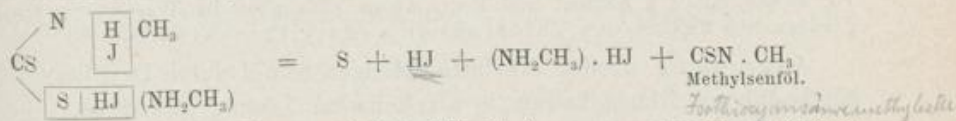
Isothiocyansäure, CS.NH, ist in freiem Zustande unbekannt; auch sich von ihr ableitende Salze sind nicht mit Sicherheit bekannt. Dagegen besitzen die Ester dieser Säure praktische Wichtigkeit; nach ihrem wichtigsten Repräsentanten, dem Isothiocyansäureallylester oder Allylsenföle, werden die Senföle genannt.

Allgemeine Bildungsweisen der Senföle.

Mischt man Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen in alkoholischer Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Aminsalze der Methyl-, Aethyl- etc. Thiokarbaminsäure.



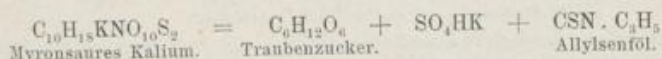
Fügt man zur alkoholischen Lösung dieser Salze alkoholische Jodlösung hinzu, so wird das Jod entfärbt, es findet unter Schwefelabscheidung Bildung von Senfölen statt; beim Destillieren gehen dieselben mit dem Alkohol zusammen über.



Die Senföle sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sie können ohne Zersetzung destilliert werden.

Butylsenföl, $CSN-CH \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, und zwar das vom sekundären Butyl-*C₄H₉-Ester* alkohol $\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH.OH$ sich ableitende obiger Formel ist in dem ätherischen Oele von *Cochlearia officinalis* enthalten und auch künstlich dargestellt worden.

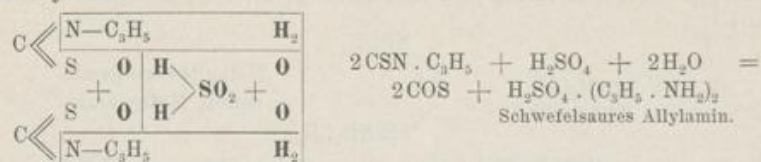
Allylsenföl, $CSN \cdot C_3H_5$, *Oleum Sinapis*, ist das wichtigste aller Senföle. Es ist im schwarzen Senfsamen (von *Sinapis nigra*) in Form einer glykosidartigen Verbindung, des myronsauren Kaliums, enthalten. Gleichzeitig kommt im Senfsamen ein eiweißartiges Ferment, das Myrosin, vor. In trockenem Zustande bleiben beide Körper ohne Einwirkung aufeinander. Bei Gegenwart von Wasser aber spaltet das Myrosin das myronsaure Kalium in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl



Zur Darstellung werden die gequetschten Samen des schwarzen Senfes mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser nach etwa 12stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das Senföl, welches spezifisch schwerer als Wasser ist, wird durch einen Scheidetrichter von diesem getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals rektifiziert. Es ist ein gelbliches, sehr scharf riechendes Oel von 1,018—1,025 spez. Gewicht. — Wird es der fraktionierten Destillation unterworfen, so sollen die zuerst übergehenden Anteile das oben angeführte spez. Gewicht besitzen, auch soll es zwischen 148 und 152° C. sieden, andernfalls liegen Zusätze von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff vor.

Prüfung. Werden unter guter Abkühlung 6 g reine Schwefelsäure zu 3 g Senföl allmählich und unter Umschütteln zugesetzt, so soll Schwefligsäuregas entweichen und eine hellgelbe klare Mischung hinterbleiben, welche allmählich zähflüssig, bisweilen

kristallinisch wird und den scharfen Senfölggeruch nicht mehr besitzt. Bei dieser Reaktion bildet sich neben SO_2 noch Kohlenoxysulfid COS und Allylamin; letzteres verbindet sich mit der überschüssigen Schwefelsäure zu kristallinischem schwefelsaurem Allylamin.



Mit 5 Raumteilen Weingeist verdünntes Senföl werde durch Zutropfen von Eisenchloridlösung nicht verändert (Blaufärbung = Karbolsäure). — Dampft man 3 g Senföl mit 3 g Alkohol und 6 g Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade ein, so scheiden sich Kristalle von Thiosinamin = Allylthioharnstoff ab.

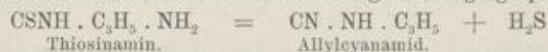
Gegenwärtig werden erhebliche Mengen Senföl durch Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung gewonnen.



Da wir das Rhodankalium als das Salz der normalen Thiocyanäure betrachten, so muß angenommen werden, daß bei dieser Reaktion eine molekulare Umlagerung der normalen Thiocyanäure in die Isothiocyanäure stattfindet. Das so dargestellte Senföl ist mit dem aus Senfsamen erhaltenen vollkommen identisch, wenigstens sind bisher unterscheidende Merkmale nicht gefunden worden. Nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist indessen zum pharmazeutischen Gebrauche nur das aus Senfsamen destillierte zulässig.

In der Hantierung mit Senföl ist die größte Vorsicht am Platze, da dieser Körper außerordentlich reizend auf die Schleimhäute wirkt. Senföldämpfe sind namentlich für die Lungen außerordentlich schädlich.

Läßt man auf Senföl Ammoniak einwirken, so entsteht Thiosinamin. Dieses wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung wie folgt gespalten:

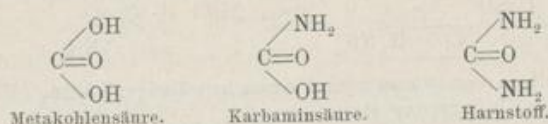


Der entstandene Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem vorhandenen Silbersalz zu unlöslichem Silbersulfid Ag_2S . — Läßt man also diese Reaktion vor sich gehen mit einer bekannten Menge Silbernitrat und bestimmt man die noch unveränderte Menge Silbernitrat, so kann man hieraus auf die vorhandene Menge Senföl schließen. Darauf beruht die maÑanalytische Bestimmung des Senföls nach dem Arzneibuche. Siehe MaÑanalyse.

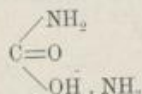
Derivate der Kohlensäure.

Das dem Kohlensäureanhydrid CO_2 entsprechende Hydrat CO_3H_2 , die Metakohlensäure, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber lernten wir eine Reihe von Salzen, Karbonate, kennen, welche von dieser Säure abgeleitet werden konnten. Dieselben fanden im unorganischen Teile dieses Buches ihre Erledigung. Es gibt nun eine Anzahl von unzweifelhaft organischen Verbindungen, welche sich in einfacher Weise von der Metakohlensäure ableiten lassen.

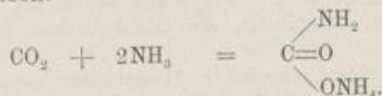
Ersetzen wir eine Hydroxylgruppe der Kohlensäure mit dem einwertigen Amidrest NH_2 oder beide Hydroxylgruppen durch zwei Amidreste, so gelangen wir im ersten Falle zur Karbaminsäure, im zweiten Falle zum Karbamid oder Harnstoff.



Karbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Dagegen kennt man sowohl Salze als auch Ester, welche sich von ihr ableiten. Das wichtigste Salz dieser Säure, das karbaminsaure Ammon,



ist ein wesentlicher Bestandteil des käuflichen Ammoniumcarbonates. Es entsteht durch direkte Vereinigung von gasförmiger Kohlensäure mit gasförmigem Ammoniak und bildet weiße, leicht in Ammoniak und Kohlensäure zerfallende Massen.



Die Ester der Karbaminsäure werden Urethane genannt.

Urethanum, Urethan, Karbaminsäureäthylester, $\text{CO}_2(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohre auf $120-130^\circ \text{C}$:



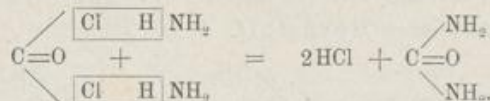
Farblose Kristalle, bei $47-50^\circ \text{C}$. schmelzend, zwischen $170-180^\circ \text{C}$. ohne Zersetzung siedend, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist. Als Schlafmittel empfohlen.

Harnstoff, Carbamid, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ **Urea**, ist ein Produkt des tierischen Stoffwechsels und im Harn fast aller Tiere, namentlich der fleischfressenden Säugetiere, enthalten. Er ist außerdem gefunden worden im Blut, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Schweiß und in anderen tierischen Sekreten und Exkreten. Die durch den Harn gesunder Menschen während 24 Stunden ausgeschiedene Harnstoffmenge beträgt durchschnittlich etwa 20—30 g. Besonders reich an Harnstoff ist der Urin der Hunde; derselbe erstarrt auf Zusatz von konz. Salpetersäure meist augenblicklich zu einem Kristallmagma von salpetersaurem Harnstoff.

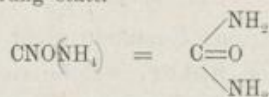
Der Harnstoff hat Anspruch auf den Namen eines klassischen Körpers. Er war die erste organische Verbindung, welche — von *Wöhler* 1828 — aus unorganischen Materialien dargestellt wurde.

Bildungsweisen.

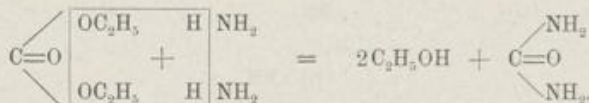
1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen (Kohlenoxychlorid
- COCl_2
-)



2. Durch Erhitzen von cyansaurem Ammon in wässriger Lösung (Wöhler 1828). — Es findet molekulare Umlagerung statt.



3. Durch Verseifen von Kohlensäureestern mit Ammoniak, z. B.

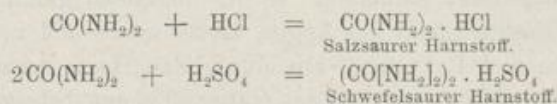


Darstellung. 1. Aus Harn. Man konzentriert Harn (der in der Nacht gelassene ist am reichsten) bis zur Sirupkonsistenz und setzt Oxalsäure hinzu. Der gebildete, schwerlösliche oxalsaure Harnstoff wird zur Reinigung wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert. Das reine Salz wird in Wasser gelöst und mit Baryumkarbonat erhitzt; das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung kristallisiert der Harnstoff heraus.

2. Synthetisch. Man schmilzt 8 Tl. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Tl. Pottasche zusammen und trägt allmählich 15 Tl. Mennige ein. Die Schmelze enthält neben reduziertem metallischem Blei cyansaures Kalium. Sie wird mit Wasser ausgezogen, und die Lösung unter Zusatz von 8 Tl. Ammoniumsulfat zur Trockne gedampft. Es setzen sich Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat zu Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat um. Aus letzterem entsteht beim Eindampfen der wässrigen Lösung durch molekulare Umlagerung Harnstoff (s. oben). Der Rückstand wird mit Alkohol extrahiert, aus der alkoholischen Lösung kristallisiert beim Verdunsten der Harnstoff aus.

Der Harnstoff bildet farblose Prismen von salzigem, kühlendem Geschmack. Er ist in Wasser und Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Er schmilzt bei 132°C . und geht beim weiteren Erhitzen in Biuret und Cyanursäure über.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist er eine einsäurige Base, und zwar liefert er wie das Ammoniak Salze durch direkte Addition zu den Säuren, z. B.



Durch Schwerlöslichkeit sind charakterisiert der salpetersaure Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ und der oxalsaure Harnstoff $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Außerdem aber gibt er mit gewissen Metallsalzen schön kristallisierende Verbindungen, z. B. mit Kochsalz die Verbindung Harnstoff-Chlornatrium $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. In engem Zusammenhang mit dem Harnstoff steht die Harnsäure.

*Biuret-
Cyanursäure-
amid):
CO(NH₂)₂-CO.NH₂*

Unter dem Mikroskope zeigt sie die sog. „Wetzsteinform“. Die einzelnen Kristalle sind durch mitgerissenen Farbstoff gelb bis rötlich gefärbt.

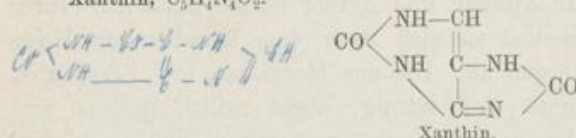
Die Salze der Harnsäure heißen „Urate“. Als zweibasische Säure bildet die Harnsäure saure und neutrale Salze, die bekannteren von diesen sind die sauren Salze.

Saures harnsaures Ammon, $C_5H_5(NH_2)N_4O_3$, saures Ammoniumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als Sediment aus und kristallisiert in der sog. „Stechapfelform“.

Saures harnsaures Natrium, $C_5H_2NaN_4O_3$, saures Natriumurat, scheidet sich aus menschlichem Harn als körniges Sediment ab, welches durch mitgerissenen Farbstoff in der Regel rötlich gefärbt ist.

Aehnlich wie Harnsäure zusammengesetzt, aber um ein O-Atom ärmer ist das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$.

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$.



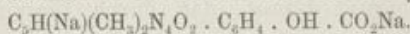
Kommt in geringer Menge im Harn und in den Organen des Tierkörpers vor. Ist in Wasser schwer löslich und gibt wie Harnsäure die Murexidreaktion bzw. eine dieser ähnliche Reaktion.

Ersetzt man im Xanthin Wasserstoffatome der NH-Gruppen durch Methylreste, so gelangt man zu Homologen des Xanthins, welche gelegentlich wohl auch zu den Alkaloiden gezählt werden.

Handwritten note: 2.1.8. Theobromin enthält 1.5% in Kakao.

Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Dimethylxanthin), ist in den Kakaobohnen zu 1—1,5 % enthalten. Farblose Kristalle von bitterem Geschmack, in Wasser schwer löslich. Durch Natriumsalizylat wird es in Wasser leicht löslich. *Handwritten note:* $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ structure with arrows.

Diuretin ist Theobromin-Natrium-Natriumsalizylat.



Zur Darstellung löst man Theobromin in der berechneten Menge Natronlauge auf und fügt die berechnete Menge Natriumsalizylat hinzu. — Wirksames Diuretikum.

Isomer mit Theobromin, aber doch verschieden von diesem, ist die gleichfalls im Tee vorhandene Base Theophyllin.

Koffein, $(C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O)$, Trimethylxanthin, Kaffein, Tein, ist in den Kaffeebohnen, Kolanüssen und im Tee enthalten. Seidenglänzende Kristalle, in kaltem Wasser schwer löslich, bitter schmeckend. Die Löslichkeit in Wasser wird durch gewisse Salze (Natrium benzoicum, salicylicum, cinnamylicum) sehr erhöht.

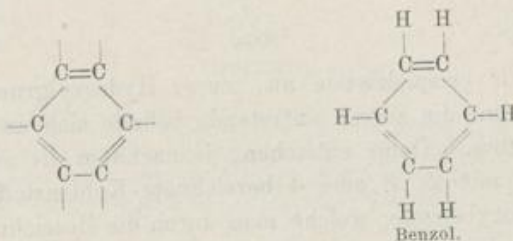
15.97. Derivate des Benzols, Verbindungen der aromatischen Reihe.

Die Verbindungen der aromatischen Reihe haben ihren Namen daher erhalten, daß viele von ihnen angenehm riechen und in riechenden Oelen, Harzen und Balsamen aufgefunden worden sind. Von den Verbindungen

der Fettreihe unterscheiden sie sich dadurch, daß ihnen ein höherer Prozentgehalt an Kohlenstoff eigen ist, daß sie ferner beständiger sind als diese; endlich zeigen sie in ihrem chemischen Verhalten durchgreifende Unterschiede, die wir im weiteren Verlaufe zum Teil kennen lernen werden. — Während den Verbindungen der Fettreihe eine durchweg reihenförmige, mehr oder weniger geradlinige Anordnung der Kohlenstoffatome (des Kohlenstoffskelettes) zugeschrieben wird, nehmen wir in den aromatischen Verbindungen das Vorhandensein eines ringförmig geschlossenen Kohlenstoffskelettes an. Wie wir alle Derivate der Fettreihe vom Methan ableiten konnten, so können wir alle aromatischen Verbindungen auf einen Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 , das Benzol, zurückführen.

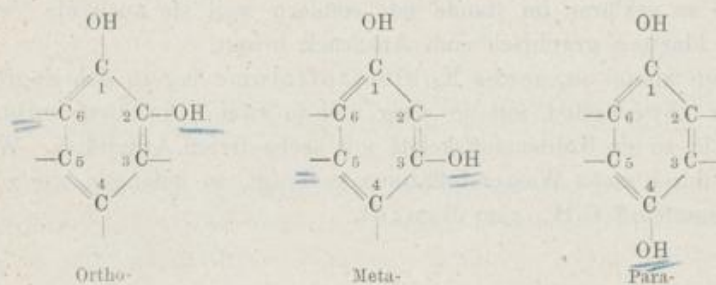
Ueber die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes existieren mehrfache Ansichten. Die allgemeinste Gültigkeit hat die 1865 von *Kekulé* angegebene Formel erlangt, weil sie nicht bloß alle einschlägigen Verhältnisse genügend zu erklären im stande ist, sondern weil sie auch die Verhältnisse am klarsten graphisch zum Ausdruck bringt.

Kekulé nimmt an, sechs Kohlenstoffatome lagern sich ringförmig, und zwar abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten aneinander. Es entsteht so ein Kohlenstoffskelett mit sechs freien Affinitäten. Werden dieselben durch sechs Wasserstoffatome gesättigt, so gelangen wir zu dem Kohlenwasserstoff C_6H_6 , zum Benzol.

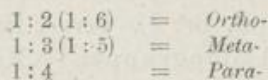


Aus dem Benzol entstehen nun die zahlreichen aromatischen Derivate dadurch, daß die Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. So können z. B. an Stelle der H-Atome in das Benzol eintreten Halogenatome (Cl, Br, J). Ferner Hydroxylgruppen — OH, Nitrogruppen — NO_2 , Amidogruppen — NH_2 , der Schwefelsäurerest — SO_3H , Radikale der Fettreihe, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. Gruppen. Wir sehen auf den ersten Blick, daß eine Fülle von Derivaten möglich ist, umso mehr, als ja nicht bloß ein H-Atom vertretbar ist, vielmehr alle sechs Wasserstoffatome des Benzols ersetzt werden können. — Aus diesem Grunde werden wir auch Isomerien der Benzolderivate zu erwarten haben. Beispielsweise wird ein Dimethylbenzol C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung zweier H-Atome durch zwei Methylgruppen entstanden ist, unzweifelhaft isomer

sein mit dem Aethylbenzol $C_6H_5 \cdot C_2H_5$, welches aus dem Benzol durch Ersetzung eines H-Atoms durch den Aethylrest C_2H_5 entsteht, denn beide Verbindungen haben die Zusammensetzung C_8H_{10} . — Indessen kommt bei den Benzolderivaten noch eine andere Art von Isomerie hinzu, welche mit dem Namen der Stellungs- oder Ortsisomerie bezeichnet wird. Ersetzen wir nämlich nur ein H-Atom im Benzol durch irgend einen anderen Rest, so ist nur ein Derivat möglich; alle sechs Wasserstoffatome sind in dieser Hinsicht gleichwertig. Anders aber liegt die Sache, sobald noch ein zweites H-Atom substituiert wird; in diesem Falle entstehen je nach der Stellung, welche die beiden substituierenden Gruppen zueinander einnehmen, Körper von verschiedenen Eigenschaften. Und zwar sind für Bisubstitutionsprodukte drei Fälle möglich. Um diese klarer zur Anschauung zu bringen, sollen die H-Atome des Benzols weggelassen und die einzelnen Kohlenstoffatome numeriert werden.



Nehmen wir beispielsweise an, zwei Hydroxylgruppen treten substituierend ein, und die zuerst eintretende befindet sich an dem mit 1 bezeichneten C-Atom. Dann entstehen, je nachdem die zweite Hydroxylgruppe an das mit 2, 3 oder 4 bezeichnete Kohlenstoffatom tritt, drei verschiedene Bioxybenzole, welche man durch die Bezeichnung als Ortho-, Meta-, Parabioxybenzol unterscheidet. Mehr Isomerien sind nicht möglich, weil der Stellung 1:2 diejenige 1:6 und der Stellung 1:3 diejenige 1:5 entspricht. Somit sind also für Bisubstitutionsprodukte folgende Fälle möglich:

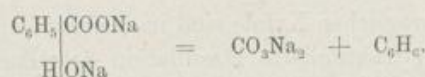


Diese Isomeren zeigen im allgemeinen ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, unterscheiden sich meist nur physikalisch durch Verschiedenheit des Aggregatzustandes, des Siede- und Schmelzpunktes u. s. w.

Bei Trisubstitutionsprodukten komplizieren sich die Verhältnisse noch mehr, namentlich wenn die substituierenden Gruppen untereinander verschieden sind. Man ist daher übereingekommen, in diesen Fällen den Ort der Substitution zu bezeichnen durch Ziffern, welche den betreffenden Gruppen beigefügt werden.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} .

Benzol, C_6H_6 , *Benzolum*, entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren $3C_2H_2 = C_6H_6$ und ist stets im Steinkohlenteer enthalten. Es entsteht ferner beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Natronkalk.



Praktisch wird es gewonnen durch Destillation des Steinkohlenteeres. Die Destillationsprodukte des Steinkohlenteeres werden zunächst in drei verschiedenen Fraktionen aufgefangen. Leichtöl nennt man die bis $180^\circ C$. übergehenden Anteile, welche spezifisch leichter als Wasser sind. Die zwischen $180-250^\circ C$. übergehenden Anteile sind spezifisch schwerer als Wasser und führen darum den Namen Schweröl. Zwischen 250 und $400^\circ C$. destilliert ein grünlich gefärbtes Produkt, welches Grünöl (oder Anthrazenöl) genannt wird.

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Bestandteile aufgeführt, welche in den einzelnen Fraktionen enthalten sind. Der Destillationsrückstand findet zur Fabrikation von Dachpappe Verwendung (Steinkohlenpech).

Leichtöl bis $180^\circ C$.	Schweröl $180-250^\circ C$.	Grünöl $250-400^\circ C$.
Benzol Toluol Xylol	Phenol Kresol Anilin Toluidin Naphthalin	Anthrazen Phenanthren Pyren Chrysen.

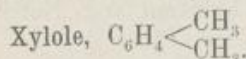
Das Leichtöl wird zunächst nochmals destilliert, das Destillat, um die basischen und sauren Anteile zu entfernen, mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt, schließlich mit Wasser gewaschen und wiederholten sorgfältigen fraktionierten Rektifikationen aus sog. Kolonnenapparaten unterworfen. Dieselben sind nach dem Prinzip der Alkoholdephlegmatoren konstruiert und gestatten eine fast vollkommene Trennung von Benzol, Toluol und Xylol auf Grund deren verschiedener Siedepunkte.

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei $80,5^\circ C$. siedet und bei $0^\circ C$. zu einer weißen Kristallmasse erstarrt (Petroleumbenzin erstarrt nicht). Entzündet brennt es mit leuchtender, rußender Flamme. Seine Dämpfe geben mit Luft explosive Gemenge! Es ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod. Von den durch Destillation des Petroleums gewonnenen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (Benzin, Petroleumäther) unterscheidet es sich dadurch, daß es durch Salpetersäure in Nitrobenzol übergeführt wird, welches an seinem bittermandelöhlähnlichen Geruch erkannt wird. — Es dient in der Technik in ausgedehntestem Maßstabe zur Darstellung der Ausgangsmaterialien für organische Farbstoffe, namentlich zur Fabrikation von Nitrobenzol und Anilin.

Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, hat seinen Namen daher, daß es zuerst bei der Destillation gewisser Harze, namentlich von Tolubalsam, erhalten wurde.

Handg.
 $80,5^\circ E$

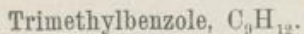
Gegenwärtig wird es durch fraktionierte Destillation des Leichtöles gewonnen. Es ist dem Benzol äußerlich sehr ähnlich, siedet jedoch bei 111°C . und erstarrt auch noch nicht bei -20°C . Bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.



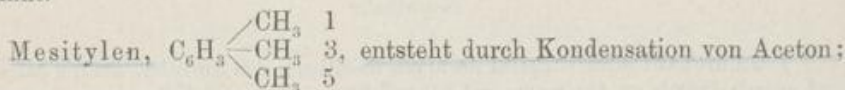
Sämtliche drei möglichen Xylol sind im Leichtöl enthalten und bilden zusammen das durch fraktionierte Destillation desselben gewonnene Rohxylol. Aus diesem werden sie durch umständliche chemische Operationen in reinem Zustande dargestellt.

Ortho-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$	S.-P. $142-143^{\circ}\text{C}$.
Meta-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix}$	S.-P. 137°C .
Para-Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$	S.-P. $136-137^{\circ}\text{C}$.

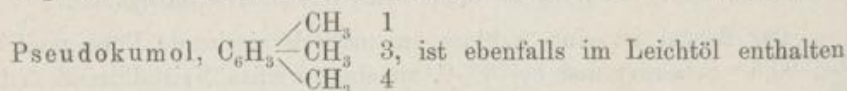
Sie sind sämtlich aromatische, äußerlich einander und dem Benzol bzw. Toluol sehr ähnliche Flüssigkeiten, die bei der Oxydation die betreffenden Phthalsäuren ergeben. Das Metaxylol wird bisweilen in der Medizin innerlich gegen Pocken verordnet.



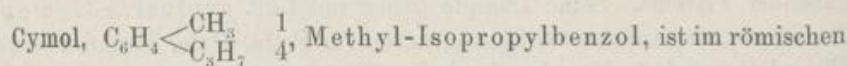
Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind nur zwei genauer bekannt.



$3\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_9\text{H}_{12}$. Es ist ferner in den hochsiedenden Anteilen des Leichtöles enthalten und wird aus diesen gewonnen. Es ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die bei 163°C . siedet.



und siedet bei 169°C .

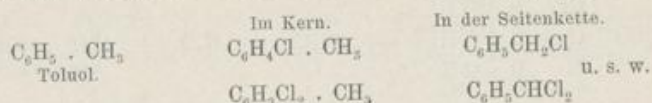


Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) enthalten und bildet eine angenehm riechende, bei 176°C . siedende Flüssigkeit.

Halogenderivate.

Die Ersetzung der Wasserstoffatome durch Halogenatome gelingt bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe leichter als bei den Fettkohlenwasserstoffen. Und zwar kann bei den Homologen des Benzols die Substituierung durch Halogene sowohl im Benzolkern als auch in den Seiten-

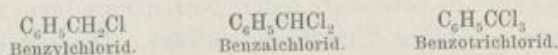
ketten stattfinden. Beim Toluol z. B. können ein Chloratom oder mehrere Chloratome entweder in den Kern oder in die Methylgruppe eintreten.



Die Chlor- und Bromderivate lassen sich durch einfache Einwirkung von Chlor oder Brom auf die betreffenden Kohlenwasserstoffe darstellen, die Jodderivate dagegen sind nur auf Umwegen zu erhalten.

Bei der Chlorierung oder Bromierung von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten hat man es sogar in der Hand, das Chlor oder Brom in den Kern oder in die Seitenkette eintreten zu lassen. — In der Kälte nämlich und bei Gegenwart von Jod treten die Halogene vorzugsweise in den Kern, beim Erwärmen dagegen fast ausschließlich in die Seitenkette ein. In den Kern eingetretene Chlor- und Bromatome sitzen ungemein fest, sie lassen sich kaum ohne Zerstörung des Moleküls wieder entfernen (sie sind wenig reaktionsfähig). Die in den Seitenketten befindlichen sind dagegen ebenso reaktionsfähig wie die Halogenatome der Fettverbindungen. Sie können z. B. durch den Amidrest, die Hydroxylgruppe, die Cyangruppe u. s. w. mit Leichtigkeit ersetzt werden.

Von den Derivaten dieser Reihe haben für uns namentlich die Chlorderivate des Toluols $C_6H_5CH_3$ Interesse, bei denen die Chloratome in der Seitenkette stehen.



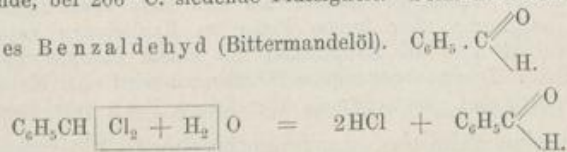
Dieselben entstehen alle dadurch, daß man gasförmiges Chlor in siedendes Toluol einleitet; je nach der Dauer der Einwirkung erhält man einfach, zweifach oder dreifach chloriertes Toluol. Bei dem hohen Atomgewicht des Chlors (35,45) gibt eine einfache Wägung genügenden Aufschluß darüber, ob die Reaktion zu dem gewünschten Resultate vorge-schritten ist oder nicht.

Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, ist eine bei 176° C. siedende, hellgelbe Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Tränen reizen. Durch Einwirkung von Wasser geht es in Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ über.

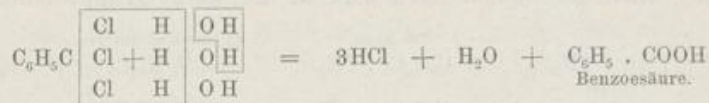


Beim Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat geht das Benzylchlorid in Benzaldehyd über, bei der Oxydation liefert es Benzoesäure.

Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, Benzylidenchlorid, ist eine farblose, ungemein stechend riechende, bei 206° C. siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° C. liefert es Benzaldehyd (Bittermandelöl).



Benzotrichlorid, $C_6H_5Cl_3$, ist eine bei $213^\circ C$. siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser Benzoesäure liefert.

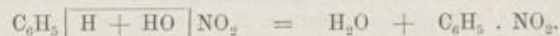


Nitroderivate.

B. 105.
NO₂
Alle aromatischen Verbindungen, also alle Derivate des Benzols, haben das gemeinsam, daß sie bei Einwirkung von Salpetersäure leicht Wasserstoffatome gegen die Nitrogruppe — NO_2 austauschen. Die Reaktion — Nitrierung — erfolgt in vielen Fällen schon in der Kälte, bisweilen muß sie durch Erwärmen unterstützt werden. In der Regel wird nur ein H-Atom durch die Nitrogruppe ersetzt, da das dabei gebildete Wasser die Salpetersäure verdünnt und so zum weiteren Nitrieren ungeeignet macht. Benützt man jedoch zum Nitrieren ein Gemisch von 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tl. Schwefelsäure, sog. „Nitriersäure“, so bindet die Schwefelsäure das gebildete Wasser und es gelingt dann, zwei, auch drei Nitrogruppen einzuführen. In jedem Falle aber erfolgt die Ersetzung durch Nitrogruppen nur bei den Wasserstoffatomen des Benzolkerns; die mit diesem verbundenen Seitenketten (Fettreste) werden nicht nitriert.

Die Nitrierung wird praktisch in der Weise ausgeführt, daß man in die gut abgekühlte Salpetersäure oder Nitriersäure den zu nitrierenden Körper tropfenweise unter Umrühren einträgt. Die gebildete Nitroverbindung löst sich in den meisten Fällen in dem konz. Säuregemisch auf, scheidet sich aber beim Eingießen in eine genügende Menge kalten Wassers unlöslich ab und wird durch Destillation oder Umkristallisieren rein erhalten. Durch Eintritt der Nitrogruppen erhalten alle Verbindungen sauren Charakter. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Nitroverbindungen in Amidoderivate übergeführt. Alle Nitrokörper haben die Neigung, durch Druck, Schlag oder Erhitzen zu explodieren und müssen daher vorsichtig behandelt werden.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, Mirbanöl, *Essence de Mirban*, entsteht durch tropfenweises Eintragen von Benzol in gut abgekühlte, rauchende Salpetersäure.



Das Reaktionsprodukt wird in viel kaltes Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Nitrobenzol mit Wasser gewaschen. Da sich stets etwas Dinitrobenzol bildet, welches beim Destillieren über freiem Feuer zu Explosionen Veranlassung geben könnte, so destilliert man das Rohprodukt mit einem Dampfstrom, wobei Dinitrobenzol zurückbleibt. Das übergegangene Nitrobenzol wird vom Wasser getrennt, mit Calciumchlorid entwässert und nochmals über freiem Feuer vorsichtig rektifiziert.

Es bildet eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei

205° C. siedet und nach Bittermandelöl riecht. Der letztere Umstand hat zur Folge gehabt, daß man es fälschlich vielfach künstliches Bittermandelöl nennt, obgleich es mit diesem in seiner Zusammensetzung nur wenig gemein hat. Bei der Reduktion geht das Nitrobenzol in Anilin über (s. d.).

In der Technik dient es zur Darstellung von Anilin und unter dem Namen *Essence de Mirban* zum Parfümieren von Seife etc. — Die Dämpfe erzeugen eingeatmet heftige Kopfschmerzen.

Dinitrobenzole, $C_6H_4 \cdot (NO_2)_2$.

Beim Nitrieren mit Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen Gemische von Ortho-, Meta-, Paradinitrobenzol, welche auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. Sie kristallisieren sämtlich in farblosen, geruchlosen Nadeln und unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Schmelzpunkte.

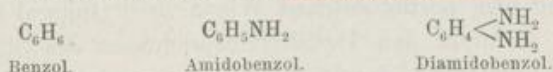
Nitrotoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$.

Durch Nitrieren von Toluol mit rauchender Salpetersäure entsteht vorzugsweise flüssiges, dem Mirbanöl sehr ähnliches Orthonitrotoluol und außerdem festes Paranitrotoluol. Beide können durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Bei der Reduktion liefern sie Orthotoluidin

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}$ bzw. Paratoluidin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 4 \end{matrix}$.

Amidoderivate. 15106

Die Amidverbindungen leiten sich vom Benzol durch Ersetzung eines oder mehrerer Wasserstoffatome mit Amidogruppen $-NH_2$ ab. NH_2



Die Ersetzung kann auch in den Seitenketten erfolgen, für uns haben indes nur die im Kern substituierten Derivate Interesse.

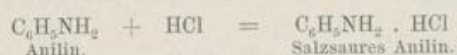
Die Darstellung der Amidkörper geschieht fast ausschließlich durch Reduktion der zugehörigen Nitroverbindungen. Jede Nitrogruppe kann durch Reduktion in die Amidogruppe umgewandelt werden. Praktisch geschieht dies, indem man die Nitrokörper in ein Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Die Reduktion wird unter Umständen durch Erwärmen befördert.



Das Reaktionsprodukt enthält neben dem salzsauren Salz der Amidverbindung Zinnchlorür. Letzteres fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür heraus, dampft das Filtrat bis zum Kristallisieren ein und zersetzt das erhaltene salzsaure Salz durch Natronlauge. Dadurch

wird die Amidoverbindung in Freiheit gesetzt und kann nun gesammelt und (meist durch Dampfdestillation) gereinigt werden.

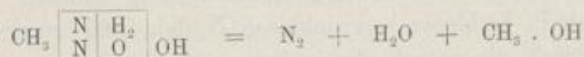
Alle Amidoverbindungen haben basischen Charakter. Sie geben wie das Ammoniak Salze durch direkte Addition zu Säuren, z. B.



Aus den Salzen werden die freien Basen durch stärkere Basen (KOH, NaOH, Ca[OH]₂ etc.) wieder abgeschieden.

9.2.334 !!

Bei der Einwirkung salpetriger Säure verhalten sie sich abweichend von den Aminen der Fettreihe. Während bei diesen durch salpetrige Säure direkt die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe ausgetauscht wird, wobei Alkohole entstehen, z. B.



entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoderivate der aromatischen Reihe in der Kälte zunächst die Diazoverbindungen, z. B.

B. 108.

-p=V-

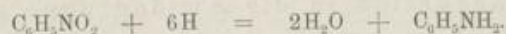


Erst beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung gehen die Diazoverbindungen unter Stickstoffabscheidung in die entsprechenden Hydroxylderivate (die Phenole) über.



Anilin, C₆H₅NH₂, *Anilinum*, Amidobenzol, Phenylamin, wurde zuerst von *Unverdorben* durch Destillation von Indigo dargestellt und erhielt von dem portugiesischen Worte *Anil* (Indigo) seinen Namen. Später wurde es unter den Destillationsprodukten des Steinkohlenteeres gefunden und schließlich durch Reduktion von Nitrobenzol gewonnen, nach welcher Methode es auch noch gegenwärtig dargestellt wird.

Die fabrikmäßige Gewinnung von Anilin geschieht dadurch, daß Nitrobenzol der Einwirkung eines Wasserstoff entwickelnden Gemisches von Salzsäure und Eisen unterworfen wird.



Das gebildete salzsaure Anilin wird durch Aetzkalk in freies Anilin übergeführt und dieses durch gespannte Wasserdämpfe abdestilliert. Das Anilin ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem Geruche; es siedet bei 184° C. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Einwirkung von Luft und Licht verharzt es und nimmt eine dunkle Färbung an, durch Rektifikation über metallischem Natrium kann es aber leicht wieder rein erhalten werden; seine Lösung in Wasser wird durch

Chloro
nach i
Salze g

D
durch
stoff i
T
organ
Fabrik
des A
Chin

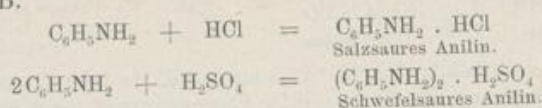
A
theore
Anilin
durch
folgen

Farbl
200 T
wäfri
Kairi
lauge
Kalil
säure
säure
eine
(Indo
auf

anil
man
einw

tidi

Chlorkalklösung purpurviolett gefärbt. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Anilin eine Base, welche durch direkte Addition zu Säuren Salze gibt, z. B.



Das schwefelsaure Anilin ist ein Reagens auf Holzstoff, da letzterer durch wäßriges Anilinsulfat gelb gefärbt wird (zum Nachweis von Holzstoff in Papier etc.).

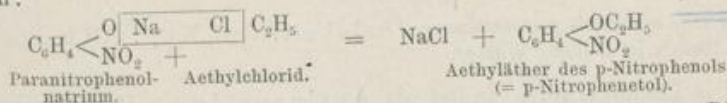
Technisch findet das Anilin Verwendung zur Darstellung vieler organischen Verbindungen, namentlich organischer Farbstoffe, z. B. zur Fabrikation der Rosaniline (Fuchsine), des Diphenylaminblau, des Anilinschwarz, ferner zur Darstellung von Chinolinen und Chinaldinen.

Acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3\text{CO})$, *Acetanilidum*, Antifebrin, entsteht theoretisch durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms der NH_2 -Gruppe im Anilin durch den Essigsäurerest CH_3CO . Praktisch wird es dargestellt durch längeres Erhitzen gleicher Teile Anilin und Eisessig und darauf folgende Destillation:



Farblose Kristalle, bei 113°C . schmelzend, bei 295°C . siedend. In 200 Tl. kaltem oder 18 Tl. siedendem Wasser löslich. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Unterschied vom Kairin, Antipyrin oder Thallin). Acetanilid gibt beim Kochen mit Kalilauge freies Anilin, daher beim Kochen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die Isonitritreaktion. 0,1 g Acetanilid werde mit 1 cem Salzsäure 1 Minute gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 2 cem Karbolsäurelösung (1:20) und filtrierte Chlorkalklösung hinzu. Es entsteht eine zwiebelrote Trübung, welche durch Ammoniak in Blau übergeht (Indophenolreaktion, welche auch dem Phenacetin zukommt). Vorsichtig aufzubewahren.

Phenacetin, *Phenacetinum*, Acetphenetid, Oxyäthylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NHCH}_3\text{CO})$ (1:4). Zur Darstellung verwandelt man Paranitrophenol in das Natriumsalz und läßt auf dieses Aethylchlorid einwirken:



Das gebildete p-Nitrophenetol wird durch naszierenden Wasserstoff zu p-Phenetidin reduziert:



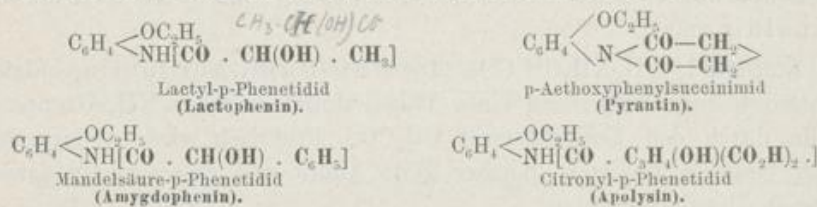
Durch Kochen mit Eisessig wird schließlich das entstandene p-Phenetidin in Acetparaphenetidin oder Phenacetin übergeführt.



Farblose, glänzende Kristalle, bei 135° C. schmelzend. In 1400 Tl. kaltem oder 70 Tl. siedendem Wasser löslich. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure 1 Minute lang, so nimmt das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat auf Zusatz von 3 Tropfen Chromsäurelösung allmählich rubinrote Färbung an (Identität). — 0,1 g Phenacetin werden in 10 ccm heißem Wasser gelöst; nach dem Erkalten filtriert man. Das klare Filtrat darf durch Bromwasser nicht getrübt werden (Acetanilid würde Trübung von Bromacetanilid geben).

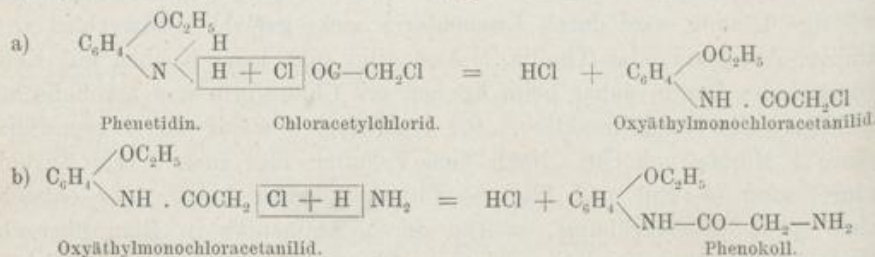
Vorsichtig aufzubewahren.

Lässt man an Stelle des Acetylrestes andere Säurereste in das Phenetidin eintreten, so erhält man eine Anzahl von Derivaten des Phenetidins, welche zum Teil während der letzten Jahre als Antipyretica und Antineuralgica verwendet worden sind:



Phenokoll, *Phenocollum*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Diese dem Phenacetin nahestehende Verbindung wird wie folgt dargestellt:

Man lässt Chloracetylchlorid auf p-Phenetidin einwirken und führt das gebildete Oxyäthylmonochloracetanilid durch Einwirkung von Ammoniak in Phenokoll über:



Therapeutische Verwertung findet nicht die freie Base, vielmehr werden deren Salze angewendet:

Phenocollum hydrochloricum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$, farblose Kristalle, in 20 Tl. Wasser löslich.

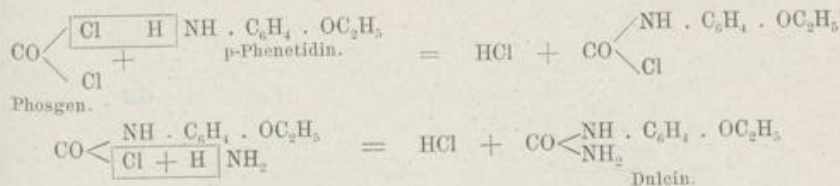
Phenocollum aceticum, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, farblose Kristalle, in 3–4 Tl. Wasser löslich.

Phenocollum salicylicum, Salokoll, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, farblose Kristalle, löslich in heißem Wasser.

Die Phenokollsalze finden als Antineuralgica therapeutische Verwertung.

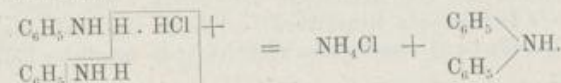
Dulcin, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$, Sukrol, p-Phenetolkarbamid, p-Aethoxyphenylharnstoff.

Läßt man auf Kohlenoxychlorid (Phosgen) p-Phenetidin einwirken, so erhält man ein chlorhaltiges Zwischenprodukt, welches man durch Behandlung mit Ammoniak in Dulcin überführt:



Farblose, bei 173—174° C. schmelzende Kristallschuppen, in 800 Tl. Wasser von 15° C. löslich. 200mal süßer als Zucker.

Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, wird durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin erhalten.



Es bildet bei 54° C. schmelzende, nahezu farblose Kristalle und findet technische Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen (Diphenylaminblau). In der Analyse benützt man es als empfindliches Reagens auf Salpetersäureverbindungen. Zu diesem Zwecke löst man ein Körnchen Diphenylamin in konz. reiner Schwefelsäure auf und setzt die zu untersuchende Substanz in wässriger Lösung hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine prächtige, blaue Färbung.

Toluidine, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, Amidotoluole. Durch Reduktion der drei isomeren Nitrotoluole erhält man die entsprechenden Toluidine.

Orthotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ (1), ist eine dem Anilin ähnliche, bei 197° C. siedende Flüssigkeit.

Metatoluidin 1:3 siedet bei 197° C. und ist gleichfalls flüssig.

Paratoluidin 1:4 bildet weiße, tafelförmige Kristalle, welche bei 45° C. schmelzen und bei 198° C. sieden.

Alle diese Toluidine finden als Ausgangsmaterial für Farbstoffe ausgedehnte Verwendung.

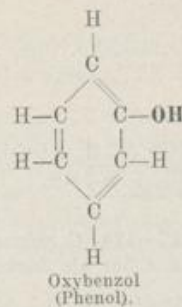
Xylidine, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$.

Die drei theoretisch möglichen Xylidine werden durch Reduktion der entsprechenden Nitroxylöle erhalten und sind sämtlich Flüssigkeiten, welche sich durch ihre verschiedenen Siedepunkte unterscheiden, im übrigen dem Anilin ähnlich sind.

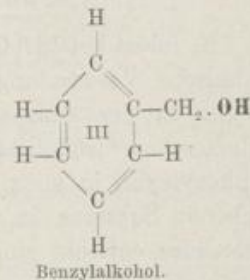
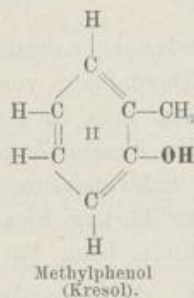
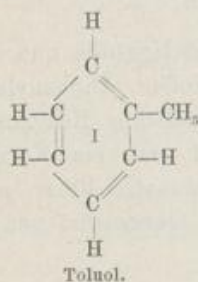
Phenole. 13.114.

Die Wasserstoffatome des Benzols lassen sich, wie schon erwähnt wurde, durch die Hydroxylgruppe $-\text{OH}$ ersetzen. Fassen wir vorläufig die Substituierung eines H-Atomes durch eine $-\text{OH}$ -Gruppe ins Auge.

Beim Benzol selbst kann über die Konstitution eines so entstehenden Oxyderivates ein Zweifel nicht existieren:



Die Hydroxylgruppe tritt unzweifelhaft in den Benzolkern ein. Anders jedoch liegen die Verhältnisse bei den Homologen des Benzols. Bei diesen kann die Hydroxylgruppe entweder in den Benzolkern, oder in die vorhandenen Seitenketten eintreten. Für das Toluol also werden sich folgende mögliche Fälle ergeben:



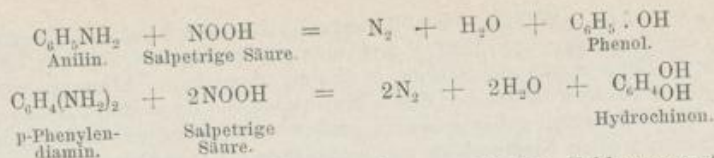
Diejenigen aromatischen Verbindungen, bei welchen die Hydroxylgruppe in die Seitenkette (CH₃) eingetreten ist, nennen wir die Alkohole der aromatischen Reihe, denn sie enthalten die nämlichen alkoholischen Gruppen wie die Alkohole der Fettreihe. Alle Verbindungen dagegen, welche die Hydroxylgruppen im Benzolkern enthalten, nennen wir Phenole. — Die Phenole charakterisieren sich namentlich durch ihre sauren Eigenschaften. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist durch Metalle vertretbar; sie liefern mit gewissen Basen Salze und wurden früher vielfach als Säuren bezeichnet. — So erhielt das gewöhnliche Phenol den Namen „Karbolsäure“, ein später zu erwähnendes den Namen Pyrogallussäure u. s. w. — Wir aber können die Phenole nicht als Säuren ansehen, weil ihnen das Charakteristische der organischen Säuren, d. i. die Carboxylgruppe — COOH, fehlt.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen sind die Phenole einwertige, zweiwertige, dreiwertige Phenole u. s. w. Dieselben verhalten sich starken Basen gegenüber wie einbasische, zweibasische, dreibasische Säuren.

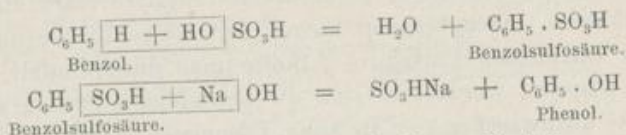
Einwertige Phenole.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Amine in saurer wässriger Lösung unter Erhitzen. Dabei wird jede vorhandene NH₂-Gruppe in die OH-Gruppe umgewandelt (vergl. S. 331 u. 426).



2. Durch Schmelzen der Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Aetznatron



Die Disulfosäurederivate liefern nach dieser Reaktion zweiatomige Phenole.

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oxybenzol, Karbolsäure, *Acidum carbolicum*, kommt in geringer Menge im Bibergeil (*Castoreum*) und im Kuhharn vor. Es findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen und wird praktisch aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Vergl. S. 421.

Darstellung. Das zwischen $180-250^\circ\text{C}$. übergehende, namentlich Phenol und Kresol enthaltende Steinkohlenteeröl (Schweröl) wird mit Natronlauge behandelt, welche sich mit Phenol und Kresol zu wasserlöslichen Natriumsalzen verbindet. In der Ruhe scheidet sich das Gemisch in zwei Schichten, von denen die eine die Phenole, die andere die Basen und die Kohlenwasserstoffe enthält. Man hebt die phenolhaltige Schicht ab, verdünnt sie, um stets gelöste Kohlenwasserstoffe (Naphthalin) abzuscheiden, mit Wasser und versetzt die geklärte Flüssigkeit mit geringen Mengen Salzsäure, wodurch zunächst Brandharze ausgeschieden werden. Nachdem dieselben abgesetzt sind, werden aus der klaren Lauge die Phenole durch Schwefelsäure abgeschieden und hierauf einer Rektifikation unterworfen. Das anhaftende Wasser wird dadurch entfernt, daß man durch das siedende Phenol trockene Luft hindurchleitet. Die zwischen $180-190^\circ\text{C}$. übergehenden Anteile enthalten vorzugsweise Phenol (Karbolsäure) neben geringen Mengen Kresol. Man läßt das Destillat durch Abkühlung kristallisieren, schleudert das nicht erstarrende Kresol ab und destilliert den festen Rückstand nochmals unter Zusatz von etwas Kaliumdichromat und Schwefelsäure, um alle Substanzen zu entfernen, welche eine Färbung der Karbolsäure bewirken könnten.

Synthetische Karbolsäure wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Natronhydrat (s. Bildungsweise Nr. 2) gewonnen. Das reine Phenol (Karbolsäure) kristallisiert in großen, farblosen, rhombischen, eigentümlich riechenden Nadeln, die bei $40-42^\circ\text{C}$. schmelzen und bei $178-182^\circ\text{C}$. sieden. In wasserfreiem Zustande wirkt es auf Lackmusfarbstoff nicht verändernd; wässrige Lösungen dagegen röten blaues Lackmuspapier. Es löst sich in 15 Tl. Wasser klar auf, wobei etwa verunreinigende Kohlenwasserstoffe sich als ölige Tropfen abscheiden würden. In Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist es in jedem Verhältnis löslich. Mit ätzenden Alkalien (KOH, NaOH) gibt es wasserlösliche Salze,



die aber schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

178-182
 NaOH - Phenol
 HCl - Kresol
 HCl - Benzol
 HCl - Naphthalin
 HCl - Harze
 HCl - Asphalten
 HCl - Anthracen
 HCl - Pyren
 HCl - Benzanthracen
 HCl - Fluoranthren
 HCl - Benzofluoranthren
 HCl - Benzoperylen
 HCl - Benz[a]perylene

Reaktionen. Wäßrige Phenollösungen geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; bei Gegenwart von Alkohol tritt eine schmutzigrüne Färbung ein, welche aber beim Verdünnen mit viel Wasser in Violett übergeht. — Lösungen von Phenol in wäßrigem Ammoniak färben sich durch Einwirkung von Bromdämpfen schön blau. — Wäßrige Phenollösungen geben schon in großer Verdünnung mit freiem Brom einen kristallinischen weißen Niederschlag von unlöslichem Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$.

In konzentriertem Zustande wirkt die Karbolsäure stark ätzend. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie in kurzer Zeit weiße Flecke und Gefühlosigkeit der betroffenen Partien. — Sollte man durch Zufall mit konz. Karbolsäure bespritzt werden, so sind die betreffenden Stellen schleunigst mit Weingeist abzuwaschen. — In konz. Lösungen koaguliert sie Eiweiß. In verdünntem Zustande besitzt sie noch antiseptische Eigenschaften, d. h. sie ist ein tödliches Gift für niedere Organismen (Bakterien) und ist daher ein wichtiges Material für die antiseptische Wundbehandlung.

Innerlich genommen wirkt sie leicht toxisch. Bei längerem innerlichem Gebrauch von Karbolsäure nimmt der Urin eine tintenartige Färbung an. Gegenmittel bei Vergiftungen ist flüssiges Eiweiß und schwefelsaures Natrium.

Während der Aufbewahrung nimmt die Karbolsäure sehr häufig eine rötliche Färbung an. Die Ursache derselben ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Acidum carbolicum liquefactum. Obgleich die Karbolsäure erst in 15 Tl. Wasser löslich ist, so geben doch 100 Tl. geschmolzener Karbolsäure mit 10 Tl. destilliertem Wasser eine klare und flüssig bleibende Lösung. Die Erklärung dieser Tatsache ist wahrscheinlich in der Bildung eines Hydrates zu suchen. Der richtige Gehalt an wasserfreier Karbolsäure ergibt sich daraus, daß 10 ccm dieser Säure ohne Trübung bei 15° C. noch 2,3 ccm Wasser aufnehmen können. Würde unter diesen Umständen eine Trübung eintreten, so enthält die Karbolsäure wahrscheinlich mehr Wasser, als sie enthalten soll.

Acidum carbolicum crudum. Dies Präparat wird von der Technik durch Behandeln des Schweröles mit Natronlauge und Versetzen der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure erhalten. Es ist eine mehr oder weniger dunkelgefärbte, brenzlich riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser nicht vollkommen klar, in Alkohol und Aether dagegen klar auflöst. Ihr spez. Gewicht ist höher als das des Wassers. Ist nicht im Arzneibuche enthalten. Die Handelspräparate bestehen nicht aus Phenol, sondern aus Kresolen.

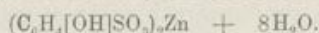
Phenolschwefelsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$, Sulfokarbolsäure. Läßt man auf geschmolzenes Phenol konz. Schwefelsäure einwirken, so verbinden sich beide Körper zu Phenolschwefelsäure.



Bei mittlerer Temperatur bildet sich vorzugsweise Orthophenolschwefelsäure, durch Erhitzen aber geht dieselbe in Paraphenolschwefelsäure $C_6H_4 \cdot (OH) \cdot SO_3H$ [1 : 4] über. Die letztere bildet einen

dicken Sirup, der bisher noch nicht kristallisiert erhalten wurde. Das Zinksalz dieser Säure war als *Zincum sulfocarbolicum* früher officinell.

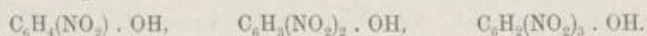
***Zincum sulfocarbolicum*, Phenolschwefelsaures Zink,**



Zur Darstellung bereitet man durch Zusammenmischen und Erhitzen von Phenol und Schwefelsäure zunächst Paraphenolsulfosäure, stellt aus dieser durch Neutralisieren mit Baryumkarbonat das gut kristallisierende Baryumsalz dar und setzt dieses mit Zinksulfat um. Farblose oder schwach rötliche Kristalle, in Wasser und in Weingeist leicht löslich.

Tribromphenol, $C_6H_2Br_3 \cdot OH$, **Bromol**. Zur Darstellung versetzt man eine Lösung von 1 Tl. Phenol in 60 Tl. Wasser mit einer Auflösung von 5 Tl. Brom in 150 Tl. Wasser und kristallisiert den entstandenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. Farblose, bei 92° C. schmelzende Kristallnadeln, als Antiseptikum empfohlen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol entstehen Nitroderivate desselben, und zwar je nach der Dauer der Einwirkung und der Konzentration der Salpetersäure: Mono-, Di- oder Trinitrophenole von der Zusammensetzung



Trinitrophenol, $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$, **Acidum picronitricum**, Pikrinsäure, wird durch Erwärmen von Phenol mit konz. Salpetersäure (gefährliche Operation!) erhalten und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Es bildet gelbe, bei 122° C. schmelzende Blättchen, die in heißem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich sind. Mit Basen bildet die Pikrinsäure Salze und hat vollkommen die Eigenschaften einer einbasischen Säure. — Sie charakterisiert sich ferner durch ihren intensiv bitteren Geschmack (weswegen sie in der Bierbrauerei als Ersatz des Hopfens verwendet werden soll [?]) und durch ihre stark gelb färbenden Eigenschaften, weswegen sie als Farbstoff angewendet wird. Durch Druck, Stoß und Ueberhitzung explodiert die Pikrinsäure, in erhöhtem Maße kommt diese Eigenschaft noch ihren Salzen zu. Es gehören daher die Pikrinsäure und ihre Verbindungen zu den gefährlichsten Körpern der Chemie. Pikrinsäure findet Anwendung zur Darstellung der brisanten Sprengstoffe und des rauchfreien Schießpulvers.

Kresole, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OH$, Methylphenole. Bei der Gewinnung der ¹¹²² ¹⁸⁷²⁻¹⁸⁷⁰ Karbolsäure aus dem Schweröl erhält man neben der festen Karbolsäure auch nichtkristallisierende Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen bestehen, und zwar ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol bilden, die man fabrikmäßig noch nicht zu trennen vermochte.

Kresolum crudum, Rohkresol. Mit diesem Namen bezeichnet man die Mischung der drei Kresole (Ortho-, Meta- und Parakresol), wie sie in rohem Zustande durch Ausziehen des von der Karbolsäure befreiten Teeröls mit Natronlauge und Zersetzen der alkalischen Lösung durch Säuren erhalten wird.

Gelbliche bis braune, klare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom Geruch der Karbolsäure, löslich in etwa 200 Tl. Wasser.

Reaction auf Lign. wurde versucht, mit Harnstoff z. Bismutchlorid. Anfertigung. } Umhüllend ein Gefäß mit
 heid. carbolic. } von Lign. kreosot. saponat. und
 Harnstoffgemisch } carb. saponat.

Sie destilliert bei etwa 180—210° C. über. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Werden 10 ccm Rohkresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser geschüttelt, so soll Auflösung erfolgen; es dürfen sich nur wenige Flocken ungelöst (Kohlenwasserstoffe, z. B. Naphthalin) abscheiden; setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Kochsalz hinzu, so soll die sich abscheidende Kresolschicht 8,5—9 ccm betragen. Das Rohkresol wird im Handel auch als „rohe Karbolsäure“ bezeichnet.

Lösung in
 Lign. in
 Lign. in
 Lign. in

Liquor Kresoli saponatus. Das Rohkresol wird von Kaliseife leicht gelöst. Die Lösungen können mit Wasser verdünnt werden, ohne daß sie Kresol abscheiden. Eine solche Lösung von Kresol in Kaliseife ist das obige Präparat.

Kreolin. Wendet man an Stelle von Kaliseife eine Harzseife an und benützt man an Stelle von Rohkresol solche Kresolsorten, welche erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, so erhält man auch eine Lösung, aber diese gibt beim Verdünnen mit Wasser eine emulsionsartige Flüssigkeit. Solche Präparate heißen Kreolin.

Kresol ist ferner ein Bestandteil des bei der Destillation des Buchenholztees erhaltenen sog. Buchenholzteerkreosotes, welches das Arzneibuch unter dem Namen Kreosotum rezipiert hat.

Kreosotum, Kreosot, Buchenholzteerkreosot. Bei der Destillation des Buchenholztees erhält man durch fraktioniertes Auffangen ebenfalls Produkte, die leichter, und solche, die schwerer sind als Wasser. Die letzteren werden mit Natronlauge behandelt; aus der geklärten Lösung werden die Phenole mit Schwefelsäure abgeschieden. Dies Verfahren wird so oft wiederholt, bis sie sich in verdünnter Natronlauge klar lösen. Hierauf unterwirft man das Produkt einer sorgfältigen Rektifikation. Die zwischen 205—220° C. übergehenden Anteile sind das officinelle Kreosot. Dasselbe ist ein Gemisch von Guajakol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$, Kreosol $C_6H_3(\text{CH}_3) \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ und Kresol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Des hohen Preises wegen ist das Kreosot vielfachen Verfälschungen, namentlich mit gewöhnlichem Phenol oder Karbolsäure, ausgesetzt. In chemischer Beziehung zeigt es alle Eigenschaften eines Phenoles, verbindet sich z. B. mit ätzenden Basen zu Salzen.

Das Kreosot ist frisch dargestellt eine ölige, klare, fast farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von kräftigem, rauchartigem Geruch und brenzlichem Geschmack. Sein spez. Gewicht sei nicht niedriger als 1,080. Es destilliert zwischen 200 und 220° C. und wird selbst bei einer Temperatur von —20° C. nicht fest. Durch Einwirkung von Licht und Luft färbt es sich etwas; es soll aber nicht etwa tiefbraun sein. In Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst es sich in jedem Verhältnis klar auf, dagegen sind nicht weniger als 120 Tl. heißes Wasser zur Erzielung einer klaren Lösung nötig. Eine so bereitete heiße Lösung wird während des Erkaltens milchig trübe, klärt sich aber allmählich unter Abscheidung öligler Tropfen. Die so erhaltene klare Lösung gibt auf Zusatz von Brom einen harzigen, rotbraunen Niederschlag, durch etwas Eisenchlorid wird sie getrübt und auch wohl vorübergehend graugrün

oder blau gefärbt (Karbolsäure gibt bleibende violette Färbung), nach kurzer Zeit aber wird sie blaßgelb und scheidet ähnlich gefärbte Flocken ab. — Die weingeistige Lösung wird durch eine Spur Eisenchlorid blau, durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt. Das Kreosot besitzt in noch höherem Grade antiseptische Eigenschaften wie das Phenol; es wurde schon lange zur Konservierung organischer Substanzen benützt. Sein Name ist aus κρέας Fleisch und σώζω erhalte gebildet. — Nach neueren Untersuchungen sollen dem Kreosot eigentlich giftige Eigenschaften nicht zukommen; jedenfalls ist es weniger giftig als Karbolsäure.

Prüfung. 1 ccm Kreosot mit 2,5 ccm Natronlauge geschüttelt, soll eine klare, hellgelbe Lösung geben. Dieselbe darf beim Verdünnen mit 50 ccm Wasser sich nicht trüben (Kohlenwasserstoffe). — Mit einem gleichen Volumen Kollodium durchschüttelt, darf es keine Gallerte geben (Karbolsäure würde dies tun). — 1 Raumteil Kreosot mit 10 Raumteilen einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung (1 = 5) gemischt, erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen kristallinischen Masse, welche hauptsächlich aus Guajakalkalium besteht und ein Beweis für einen reichen Gehalt an Guajakol ist. — Wird 1 ccm Kreosot mit 2 ccm Petroleumbenzin und 2 ccm Barytwasser geschüttelt, so soll die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wäßrige Flüssigkeit keine rote Färbung annehmen (Pyrogallol ester, besonders Coerulignon). — In 3 Vol. einer Mischung aus 3 Th. Glycerin und 1 Th. Wasser soll es nahezu unlöslich sein (zugesetztes Phenol würde sich lösen). — Vorsichtig aufzubewahren.

Thymol, $\begin{matrix} \text{CH}_3 & (1) \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} & (3) \\ \text{C}_3\text{H}_7 & (4) \end{matrix}$, Methylpropylphenol, *Thymolum*, 123

kommt fertig gebildet im Thymianöl (von *Thymus vulgaris*), ferner im ätherischen Oel der Ajowansamen (von *Ptychotis Ajowan*) vor. Man erhält es, indem man das Oel mit Kalilauge schüttelt und die alkalische Schicht nach dem Verdünnen mit Wasser und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Das sich abscheidende Thymol kann durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt werden.

Das Thymol kristallisiert in Form farbloser, schiefer Prismen. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Thymianöles und bitterlichen, aromatischen Geschmack. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 50—51° C., der Siedepunkt zwischen 228—230° C. Die Kristalle sinken in Wasser unter, geschmolzenes Thymol dagegen schwimmt auf Wasser. Es löst sich in weniger als dem gleichen Teile von Spiritus, Aether, Chloroform, auch in etwa 2 Th. Natronlauge; dagegen gibt es erst mit etwa 1100 Th. Wasser klare Lösung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das Thymol wirkt ebenfalls, aber in geringerem Maße als Phenol und Kreosot, antiseptisch. Es findet daher bisweilen in der Chirurgie Anwendung. Von gewöhnlichem Phenol unterscheidet es sich dadurch, daß es in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Brom aber nur eine milchige Trübung, keine kristallinische Fällung gibt.

Prüfung. In 4 Th. kalter reiner Schwefelsäure löst sich Thymol zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erhitzen schön rosenrote Färbung annimmt. Wird

diese Lösung in die zehnfache Menge Wasser eingegossen und die Schwefelsäure durch zugesetztes Bleiweiß neutralisiert, so muß das Filtrat auf Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid violettblaue Färbung annehmen (Identitätsreaktion). — Die Lösung eines Kriställchens Thymol in 1 ccm Essigsäure wird, auf Zusatz von 6 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, schön blaugrün gefärbt (Identitätsreaktion). — In der wäßrigen Lösung entsteht beim Einleiten von Bromdämpfen ein weißer, aber nicht kristallinischer Niederschlag. — Die wäßrige Lösung reagiere neutral (saure Reaktion könnte von Eisessig, s. oben, herrühren), sie werde durch Eisenchlorid nicht gefärbt (Phenol). — Thymol muß, im offenen Schälchen der Wasserbadwärme ausgesetzt, vollkommen flüchtig sein.

Thymol ist p-Tolylmethyläther. $C_9H_{10}O$ C_9H_9 C_9H_8 C_9H_7 C_9H_6

Zweiatomige Phenole.

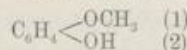
Dieselben leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß zwei H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen — OH vertreten werden. Man erhält sie durch Schmelzen der Disulfosäuren der Kohlenwasserstoffe mit Kaliumhydroxyd. Starken Basen gegenüber (KOH, NaOH) verhalten sie sich wie zweiwertige Säuren; ihre Salze aber werden gleichfalls schon durch Kohlensäure zerlegt (s. S. 431).

Wie bei allen Disubstitutionsprodukten werden theoretisch auch für das vom Benzol sich ableitende Bioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$, drei Isomere möglich sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen zueinander in der Ortho-, Meta- oder Parastellung stehen (s. S. 420).

Bioxybenzole, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon.

1. Brenzkatechin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1) *Pyrocatechinsäure, Oxypheensäure,*
Orthodihydroxybenzol (2) ist im Steinkohlenteer enthalten und wurde zuerst durch Destillation von Katechu erhalten. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 104° C. schmelzenden Prismen und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wäßrige Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Der Methyläther des Brenzkatechins, das Guajakol,



bildet einen Bestandteil des Buchenholzteercreosotes (s. S. 434).

Guajacol carbonic
ist die Formel:
 $CO_2 \cdot C_6H_3(OH)(OCH_3)$
 $C_6H_3(OH)(OCH_3)$
 Guajakol ist der Methyläther des Brenzkatechins = $C_6H_3(OH)(OCH_3)$. Farblose, creosotähnlich riechende Kristalle, Schmelzpunkt 33° C., bei 205° C. siedend. Die alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid blaue, mit mehr Eisenchlorid grüne Färbung. Guajakol ist im Creosot enthalten und wird aus diesem dargestellt. Reines Guajakol ist bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Eugenol, $C_6H_3(OH)(OCH_3) \cdot C_2H_5$, ist Guajakol, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch den Allylrest — C_2H_5 ersetzt ist. Bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Nelkenöls (s. d.).

2. Resorcin, *Resorcinum*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1) *metadihydroxybenzol* (3), wurde zuerst beim Schmelzen mancher Harze (z. B. Galbanum, Asa foetida) mit Aetzkali erhalten. Die Schmelze enthält Resorcinkalium; sie wird in Wasser gelöst

Die drei isomeren dreiatomigen Phenole. Sie sind in der Natur als Pyrogallol, Resorcin und Hydrochinon bekannt. Die drei isomeren dreiatomigen Phenole sind in der Natur als Pyrogallol, Resorcin und Hydrochinon bekannt. Die drei isomeren dreiatomigen Phenole sind in der Natur als Pyrogallol, Resorcin und Hydrochinon bekannt.

Dreiatomige Phenole.

und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch Ausschütteln mit Aether wird der Lösung das Resorcin entzogen. Dasselbe bleibt nach dem Verdampfen des Aethers zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Gegenwärtig gewinnt man es durch Schmelzen von Metabenzoldisulfosäure mit Aetzkali. — Das Resorcin bildet farblose Kristalle von nur sehr schwachem Geruch. Es schmilzt bei 110—111° C. und siedet bei 271° C. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Wässrige Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser fällt aus ihnen unlösliches weißes Tribromresorcin $C_6H_2Br_3(OH)_2$. Erwärmt man 0,05 g Resorcin mit 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelkarminrote Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Natronlauge grün fluoresziert. (Identität.)

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen findet es in der Medizin Verwendung; vor dem Phenol hat es die Vorzüge, daß es wenig giftig und in Wasser leicht löslich ist. In der Technik dient es namentlich zur Darstellung von Farbstoffen, z. B. zur Fabrikation des Fluoresceins, der beliebten Eosinfarben und vieler Azofarbstoffe. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

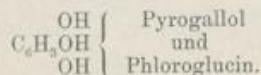
3. Hydrochinon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (1), wurde zuerst durch Destillation von *Paradiocetylbenzol* Chinasäure erhalten. Es entsteht ferner aus Arbutin, einem in den Blättern von *Arbutus uva Ursi* vorkommenden Glykosid durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren



Es kristallisiert aus Wasser in farblosen rhombischen Prismen, die bei 169° C. schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. 1 Tl. Hydrochinon löst sich in 20 Tl. kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser auf. Die wässrige Lösung wird durch Ammoniak rotbraun gefärbt. Fügt man zur wässrigen Lösung Eisenchlorid, so entsteht unter Auftreten des chlorähnlichen Chinongeruches eine aus prachtvollen, kantharidenglänzenden Kristallen bestehende Ausscheidung von Chinhydron. Seiner antiseptischen und antipyretischen Wirkungen wegen findet es zuweilen medizinische Verwendung. Entwickler in der Photographie!

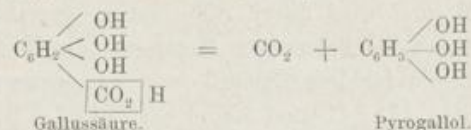
Dreiatomige Phenole. *B. 129*

Dieselben entstehen aus dem Benzol durch Ersetzung dreier H-Atome im Benzolkern durch Hydroxylgruppen.



Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$ (1, 2, 3), *Pyrogallolum*, Pyrogallus-

säure, entsteht beim Erhitzen der Gallussäure auf 210° C. Dieselbe spaltet sich in Pyrogallol und Kohlendioxyd.



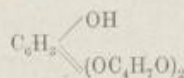
Das erhaltene Rohprodukt wird durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Aether gereinigt. Die Pyrogallussäure bildet sehr leichte, weiße, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmack, die sich in 1,7 Thl. Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen Flüssigkeit auflösen. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls leicht löslich, nicht aber in reinem Chloroform. Sie schmelzen bei 131° C. und sublimieren bei etwa 210—220° C. unzersetzt und ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Chemisch charakterisiert sich die Pyrogallussäure als Phenol; sie gibt mit ätzenden Alkalien Salze. Außerdem ist sie ausgezeichnet durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen, namentlich in alkalischer Lösung. Konz. Lösungen derselben in Natronlauge entziehen nicht nur der Luft allen Sauerstoff, sondern wirken auch auf eine ganze Reihe von sauerstoffhaltigen Körpern reduzierend ein. Dabei wird natürlich die Pyrogallussäure selbst oxydiert, zugleich nimmt sie eine braune Färbung an. — So werden durch alkalische Pyrogallussäurelösungen Silbersalze, Goldsalze, Quecksilbersalze augenblicklich zu den betreffenden Metallen reduziert. Auf Grund dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure Anwendung in der Photographie und zu Haarfärbemitteln, zum Wäschezeichnen etc. Durch Ferrosulfat werden Pyrogallussäurelösungen schwarzblau, durch Eisenchlorid rot gefärbt. —

Wegen ihrer antiseptischen und reduzierenden Eigenschaften wird sie bisweilen äußerlich als Arzneimittel verwendet. Sie gehört indes keineswegs zu den unschuldigen Arzneistoffen, da sie schon in Dosen von 1—2 g toxische Eigenschaften hat. Bei der Aufbewahrung ist die Pyrogallussäure sorgfältig vor Luft, Licht und Staub zu schützen, da sie andernfalls leicht braune Färbung annimmt.

Gallacetophenon. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CO})(\text{OH})_3$, durch Erhitzen von Pyrogallol mit Eisessig + Zinkchlorid auf 150° C. erhalten, wird als ungiftiger Ersatz des Pyrogallols arzneilich verwendet. Gelbe, bei 170° C. schmelzende Blättchen.

Phloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1, 3, 5), ist mit Pyrogallol isomer und wurde zuerst durch Destillation einiger Harze erhalten. Die Holzsubstanz wird durch eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure tiefrot gefärbt. Der Dibutyryläther des Phloroglucins, Filicin oder



Filixsäure genannt, ist in dem Wurzelstock von *Aspidium filix mas* enthalten, daher ein Bestandteil des Extractum Filicis.

Alkohole und Aldehyde. ^{15.151}

Die wahren Alkohole der aromatischen Reihe leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxylgruppen in Seitenketten ab. Es werden also wirkliche Alkohole nur von Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, d. h. von den Homologen des Benzols, derivieren können (s. S. 430).

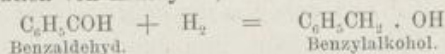
Mit den Phenolen sind die Alkohole isomer, sie unterscheiden sich von jenen aber durch ihr verschiedenes chemisches Verhalten, nach welchem sie die größte Uebereinstimmung mit den Alkoholen der Fettreihe zeigen. Die primären gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren, die sekundären in Ketone über, die tertiären bleiben unverändert.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch Einwirkung von Kalilauge auf die in der Seitenkette chlorierten Kohlenwasserstoffe, z. B.



2. Durch Reduktion von Aldehyden, z. B.



Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, ist als Benzoessäurebenzylester im Peru- und Tolubalsam enthalten und wird aus Benzylchlorid oder durch Reduktion des Benzaldehydes (Bittermandelöl) gewonnen. Er bildet eine farblose, bei 206° C. siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht er in Benzaldehyd, dann in Benzoessäure über.

Saligenin, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$ (1, 2), Orthooxybenzylalkohol, entsteht durch Spaltung des Salicins, synthetisch durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung. Weiße, glänzende, bei 82° C. schmelzende Tafeln, in heißem Wasser leicht löslich. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Findet arzneiliche Verwendung.

Toluylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$

Von den drei theoretisch möglichen Isomeren sind die Ortho- und die Paraverbindung fest, die Metaverbindung ist flüchtig.

Kuminalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$, wird aus dem im römischen Kümmelöl enthaltenen Kuminaldehyd durch Reduktion erhalten. Angenehm riechende, bei 243° C. siedende Flüssigkeit.

Anisalkohol, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$ (1), entsteht aus dem in Anisöl ent-

haltenen Anisaldehyd durch Reduktion und bildet glänzende Prismen, die bei 25° C. schmelzen und bei 258° C. sieden.

5133 Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$, künstliches Bittermandelöl, wird gegenwärtig durch Erhitzen von Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ mit Wasser auf 150° C. gewonnen.

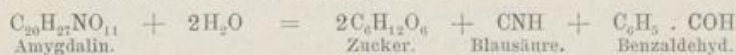


In reinem Zustande bildet der Benzaldehyd eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch, welche bei 179° C. siedet. Er löst sich in etwa 30 Th. Wasser klar auf, in Alkohol und in Aether ist er in jedem Verhältnis löslich. Durch Reduktion geht er in Benzylalkohol über, durch Oxydation, welche schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft erfolgt, wird er in Benzoesäure verwandelt. Mit sauren schwefligsauren Alkalien gibt er kristallisierende Verbindungen und unterscheidet sich dadurch von dem ähnlich riechenden Nitrobenzol.

Früher wurde der Benzaldehyd (das künstliche Bittermandelöl) durch Destillation von bitteren Mandeln gewonnen; ein so erhaltenes Produkt ist stets blausäurehaltig und daher mehr oder weniger giftig. Durch Behandeln mit dünner Kalilauge kann ihm die Blausäure entzogen werden. Benzaldehyd an und für sich ist nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Die bitteren Mandeln enthalten neben fettem Oele etwa 3% Amygdalin und außer anderen Eiweißstoffen einen eiweißartigen, „Emulsin“ genannten Körper von fermentativen Eigenschaften.

Das Amygdalin ist ein Glykosid und zerfällt bei Gegenwart von Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren oder gewisser Fermente in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd.



Das Emulsin nun ist ein solches Ferment, welches die Spaltung des Amygdalins in die angeführten Körper zu bewirken im stande ist. Bei Abwesenheit von Wasser wirken Amygdalin und Emulsin aufeinander nicht ein, die Spaltung findet aber statt, wenn Wasser hinzutritt.

Darstellung. 12 Th. bitterer, von Bruchstücken freier Mandeln werden in ein gröbliches Pulver verwandelt und durch Pressen bei gewöhnlicher Temperatur vom fetten Oele soviel wie möglich befreit. Der Pressrückstand wird fein gepulvert und in einer geräumigen Destillierblase mit 20 Th. Wasser zu einem Brei sorgfältig angerührt. Man dichtet das Destillationsgefäß und überläßt das Ganze 12 Stunden sich selbst. Während dieser Zeit hat das Emulsin Gelegenheit, auf das Amygdalin einzuwirken. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Spaltung des Amygdalins sicher vollendet. Man destilliert nun, am besten, indem man gespannten Wasserdampf in den in der

Blase enthaltenen Brei einleitet, unter möglichst guter Kühlung (durch Eis) 9 Teile ab, indem man das Destillat in einer Vorlage sammelt, welche 3 Tl. Spiritus enthält. Man stellt hierauf den Gehalt des Destillates an Blausäure fest und verdünnt dasselbe mit einer Mischung von 1 Tl. Spiritus und 3 Tl. Wasser so weit, daß 1000 Tl. Bittermandelwasser 1 Tl. Blausäure enthalten.

Das Bittermandelwasser ist nach dem eben Gesagten eine Auflösung von Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) in stark verdünntem Alkohol. Die Anwesenheit von Blausäure zeigt sich dadurch, daß nach Zufügung von etwas Ammoniak durch Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat ein Niederschlag von weißem Cyansilber AgCN entsteht, das in Ammoniak leicht löslich ist. Das Vorhandensein von Benzaldehyd erkennt man daran, daß das Bittermandelwasser auch nach dem Versetzen mit Silbernitrat im Ueberschuß seinen Bittermandelgeruch behält, denn nur die Blausäure, nicht aber der Benzaldehyd wird durch Silbernitrat gebunden. — Der Benzaldehyd ist zum Teil als solcher, zum Teil auch, mit der Blausäure verbunden, als Benzaldehydcyanhydrin vorhanden, s. unten.

Auch andere Vegetabilien, z. B. die Blätter von *Prunus Laurocerasus*, enthalten Amygdalin und geben daher bei der Destillation Wasser analoger Zusammensetzung.

Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

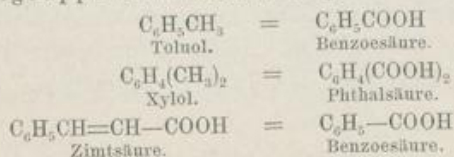
Benzaldehydcyanhydrin, Benzaldehydcyanhydrat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{CN})$. Benzaldehyd und Blausäure vereinigen sich auch in wäßriger Lösung miteinander zu einem Benzaldehydcyanhydrat oder Benzaldehydcyanhydrin genannten Körper. Dieser ist daher stets im Bittermandelwasser enthalten, wird aber durch Einwirkung von Alkalien in Benzaldehyd und Blausäure gespalten (s. S. 335).

Säuren. B. 136.

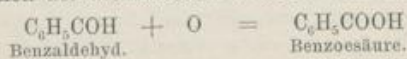
Die aromatischen Säuren leiten sich vom Benzol dadurch ab, daß Wasserstoffatome durch Karboxylgruppen — COOH ersetzt werden, und zwar kann die Ersetzung entweder im Kern oder in den Seitenketten stattfinden. — Je nach Anzahl der vorhandenen Karboxylgruppen sind die Säuren einbasisch, zweibasisch u. s. w.

Allgemeine Bildungsweisen.

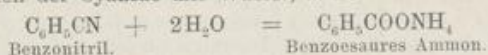
1. Durch Oxydation Seitenketten enthaltender aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dabei wird jede Seitenkette, sie sei so lang und konstituiert wie sie wolle, in die Karboxylgruppe verwandelt. Es geben daher bei energischer Oxydation



2. Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und Aldehyde, z. B.



3. Durch Kochen der Cyanide mit Wasser, z. B.



Die aromatischen Säuren sind meist feste Körper. In Wasser sind sie meist schwer löslich und werden daher durch Mineralsäuren aus ihren Salzlösungen in der Regel abgeschieden.

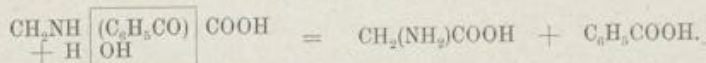
Einbasische Säuren.

Benzoessäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, *Acidum benzoicum*, kommt fertig gebildet in einigen Harzen, namentlich im Benzoeharz vor. Perubalsam, Tolubalsam und Ylang-Ylangöl enthalten Ester der Benzoessäure. Endlich ist ein Derivat der Benzoessäure, die Hippursäure oder das Benzoylglykokoll, im Harn der Pflanzenfresser enthalten.

Darstellung. 1. Aus Benzoeharz auf nassem Wege. Grobgepulvertes Benzoeharz wird mit einem Ueberschuß frisch bereiteter Kalkmilch einige Tage erwärmt, dann einige Zeit gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtriert und das Filtrat, welches Calciumbenzoat enthält, mit Salzsäure versetzt, bis nichts mehr ausfällt. Die ausgeschiedene Säure wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

2. Aus Hippursäure. Pferdeharn wird mit Natriumkarbonat soweit neutralisiert, daß er nur ganz schwach sauer reagiert. Man dampft ihn dann auf $\frac{1}{2}$ seines Volumens ein, fügt Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu und stellt ihn beiseite. Nach einigen Tagen haben sich Kristalle von Hippursäure abgeschieden. Man sammelt dieselben, löst sie in salzsäurehaltigem Wasser auf und kocht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach dem Erkalten kristallisiert die Benzoessäure heraus und wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Von der Essigsäure CH_3COOH leitet sich die Amidoessigsäure oder das Glykokoll $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ab. In diesem können die Wasserstoffatome der NH_2 -Gruppe durch Säurereste vertreten werden. Tritt z. B. der Rest der Benzoessäure, der Benzoylrest $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—}$ für ein H-Atom ein, so erhält man das Benzoylglykokoll $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{COOH}$ oder die Hippursäure; — durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt dieselbe unter Wasseraufnahme in Glykokoll und Benzoessäure.



3. Künstlich durch Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure; ferner durch Erhitzen von Phthalsäure mit Aetzkalk, wobei sich benzoesaures Calcium und kohlenensaures Calcium bilden.

Die nach den angeführten Methoden gewonnene Benzoessäure kann zwar in sehr reinem Zustande erhalten werden, indessen dürfen so hergestellte Präparate pharmazeutische Verwendung nicht finden; die von dem Arzneibuche rezipierte Benzoessäure ist vielmehr lediglich durch Sublimation von Benzoeharz darzustellen. Reine Benzoessäure bildet farblose, beinahe geruchlose Kristalle, die bei 120°C . schmelzen. Sie siedet bei 250°C . ohne Zersetzung.

4. *Acidum benzoicum e resina.* Zur Darstellung mischt man gröblich gepulvertes Benzoeharz, welches von Zimtsäure frei sein muß, mit etwa gleichen Teilen Seesand oder Infusorienerde und unterwirft das Gemisch der Sublimation. Für kleine Mengen benützt man als Apparat einen eisernen Pillenmörser, über welchen eine

Papierdüte gestülpt ist, über den Mörser hat man außerdem ein stark poröses Papier zu binden, um zu verhindern, daß die etwa zurückfallenden Kristalle in den Mörser gelangen. Für Gewinnung größerer Mengen existieren besondere Apparate. — Die Sublimation nimmt man auf einem Sandbade erst bei gelinder, dann bei gesteigerter Temperatur vor. Nach dem Erkalten finden sich die Benzoesäurekristalle an der Papierdüte hängend vor. Der Sublimationsrückstand kann zu kosmetischen und Räucherzwecken benützt werden.

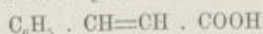
Die Benzoesäure des Arzneibuches ist nicht reine Benzoesäure, sondern enthält gewisse brenzliche Produkte, welche ihr Geruch und Färbung verleihen. — Der hohe Preis des Benzoeharzes und der aus ihm dargestellten Benzoesäure ist Veranlassung zu mannigfachen Fälschungen. Am bequemsten ist natürlich eine Fälschung mit der billigen künstlichen Säure und, falls die Fälschung in der Weise erfolgt, daß man die künstliche Säure gleich dem zu sublimierenden Harze zusetzt, so ist sie nur schwer nachzuweisen. Es empfiehlt sich daher, den Bedarf an diesem Präparat durch eigene Darstellung zu decken.



Die officinelle Benzoesäure aus Harz bildet gelbliche oder gelbbraune Blättchen oder Nadeln von seidenartigem Glanze und zugleich benzoeartigem und empyreumatischem Geruch. Sie löst sich in 370 Tl. kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser auf. In Alkohol, Chloroform und Aether ist sie reichlich löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Die Dämpfe der Benzoesäure reizen die Schleimhäute und erregen Husten und Niesen. Im Reagenszylinder erhitzt, schmilzt die Benzoesäure zunächst zu einer gelblichen oder bräunlichen Flüssigkeit, dann aber verflüchtigt sie sich entweder gänzlich oder mit Hinterlassung eines nur geringen kohligen Rückstandes. Der obere, kältere Teil des Glases ist mit feinen Kristallnadeln bedeckt.

Prüfung. Wird 0,2 g Benzoesäure mit 20 ccm Wasser und 1 ccm Normalkalilauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 15 Minuten stehen gelassen, so entsteht in der klar abgegossenen Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Ferrichloridlösung ein schmutzgrüner (rosaroter) Niederschlag. In der Regel ist auch die über diesem sich absetzende Flüssigkeit rosarot gefärbt. (Soll beweisen, daß aus Harz sublimierte Benzoesäure vorliegt; die Rosafärbung durch Eisenchlorid erfolgt durch die Anwesenheit der aus dem Harz stammenden brenzlichen Beimengungen.) — Wird 1 Tl. der Säure mit einer Lösung von 1 Tl. Kaliumpermanganat und 10 Tl. Wasser in einem lose verkorkten Reagierzylinder schwach erwärmt, so soll nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten (diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Zimtsäure [aus Sumatrabenzoe]; letztere von der Formel



enthält eine Seitenkette, welche bei der Oxydation in die Karboxylgruppe übergeht. Als Endprodukt der Oxydation mit Kaliumpermanganat ist also Benzoesäure zu erwarten. Vorher aber bildet sich intermediär Benzaldehyd, welcher am Geruch kenntlich ist). — 0,1 g Benzoesäure soll mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit eine gelbe

bis bräunliche, trübe Lösung geben (reine Benzoesäure gibt farblose Lösung); wird durch Zusatz von 2 ccm verdünnter Schwefelsäure die Benzoesäure wieder ausgeschieden und die Mischung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung versetzt, so soll die Flüssigkeit nach Verlauf von 4 Stunden fast farblos sein. (Bezieht sich auf eine Verfälschung mit Benzoesäure anderer Herkunft. Reine Benzoesäure nämlich reduziert Kaliumpermanganat kaum, wohl aber, das brenzliche Bestandteile enthaltende Präparat des Arzneibuches.) — 0,2 g Benzoesäure werden mit 0,3 g chlorfreiem Calciumkarbonat unter Zusatz von etwas Wasser gemischt, eingetrocknet und geglüht. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Diese Flüssigkeit soll durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden. Starke Trübung würde einen hohen Chlorgehalt anzeigen. Dieser würde darauf hinweisen, daß dem Präparat Benzoesäure aus Toluol beigemischt worden ist. Diese ist gewöhnlich aus Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$ bereitet und in diesem Falle stets chlorhaltig.

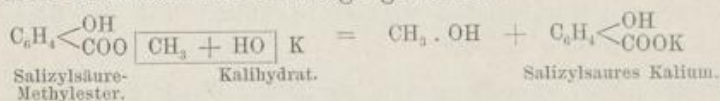
Als einbasische Säure liefert die Benzoesäure nur neutrale Salze. Die Salze heißen „Benzoate“.

Natriumbenzoat, C_6H_5COONa , *Natrium benzoicum*, wird durch Sättigen von Benzoesäure mit Natriumkarbonat oder -bikarbonat erhalten. Es bildet ein trockenes weißes Pulver, das in 1,5 Tl. Wasser, schwieriger in Spiritus löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und verbrennt dann unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes, der hauptsächlich aus Natriumkarbonat besteht. Die 10%ige wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und gebe beim Ansäuern mit Salzsäure einen Brei von Benzoesäurekristallen, welche in Aether löslich sind.

Ammoniumbenzoat, $C_6H_5COONH_4$, *Ammonium benzoicum*, entsteht durch Sättigen von Benzoesäure mit Ammoniak. Das benzoesaure Eisenoxyd, $(C_6H_5COO)_3Fe$, ist ein in Wasser unlöslicher, braungelber Niederschlag.

Oxysäuren.

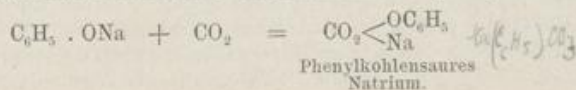
Salizylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$ (1), Orthoxybenzoesäure, *Acidum salicylicum*, kommt als Salizylsäuremethylester im ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) vor und wurde aus diesem früher durch Behandeln mit Kalilauge gewonnen.



Gegenwärtig wird sie fabrikmäßig in großem Maßstabe aus Phenol (Karbolsäure) dargestellt. *(aus Kolbe)*

Darstellung. Man vermischt geschmolzenes Phenol mit so viel konzentrierter Natronlauge, als zur Bildung von Phenolnatrium C_6H_5ONa erforderlich ist, und dampft die Lösung zur Trockne. Das resultierende staubig-pulverige Phenolnatrium wird in einer metallenen Retorte auf 100° C. erhitzt und nun einem Strome trockener Kohlensäure ausgesetzt. Die Temperatur wird sehr allmählich gesteigert. Bei 180° C. beginnt Phenol überzugehen. Man läßt sie nun rasch bis 220° C. steigen und erhält sie zuletzt auf 250° C., bis Phenol nicht mehr überdestilliert. Es ist jetzt Natrium-salizylat entstanden. Der Vorgang ist folgender:

Aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht zunächst phenylkohlensaures Natrium



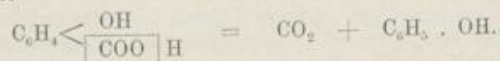
Beim raschen Erhitzen lagert sich das phenylkohlensaure Natrium zu salizylsaurem Natrium um.



Das gebildete Natriumsalizylat wird in Wasser gelöst, aus der Lösung wird die in Wasser schwer lösliche Salizylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Wasser oder durch Dialyse gereinigt. Letzteres Verfahren liefert das reinste, im Handel als *Acidum salicylicum dialysatum* vorkommende Produkt.

Wesentlich ist, daß zur Darstellung Natriumhydrat benützt wird; bei Anwendung von Kaliumhydrat resultiert nicht Orthoxybenzoesäure oder Salizylsäure, sondern die von dieser verschiedene Paraoxybenzoesäure.

Die Salizylsäure bildet weiße, leichte, nadelförmige Kristalle oder ein weißes kristallinisches Pulver. Sie besitzt adstringierenden, süßsäuerlichen Geschmack und löst sich in 500—600 Tl. Wasser mittlerer Temperatur auf. Viel leichter löst sie sich in heißem Wasser und heißem Chloroform, am leichtesten in Spiritus und Aether. Sie schmilzt bei etwa 157° C. und kann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung verflüchtigt werden. Beim schnellen Erhitzen spaltet sie sich in Phenol und Kohlensäure.



Ihre wäßrige oder alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine, lange Zeit beständige violette Färbung; in großer Verdünnung erscheint dieselbe mehr violettrotlich. Da die Salizylsäure sehr zur Zersetzung in Phenol neigt, auch eine Verunreinigung mit diesem durch ihre Darstellung möglich ist, so erscheint es geboten, auf dieses zu prüfen, umsomehr, als Salizylsäure ein sehr mildes, Phenol aber ein sehr stark wirkendes Mittel ist. Ein Gehalt an Phenol verrät sich übrigens meist schon durch den charakteristischen Geruch und durch eine rötliche Färbung des Präparates.

Prüfung. In dem 6fachen Gewicht reiner konz. Schwefelsäure soll sich die Salizylsäure in der Kälte ohne Färbung auflösen (Verunreinigungen würden bräunliche Färbung veranlassen). — Werden 0,5 g Salizylsäure in 10 ccm einer 10%igen Natriumkarbonatlösung gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so soll derselbe beim Verdampfen keinen nach Karbolsäure riechenden Rückstand hinterlassen (Phenol, da dieses nur mit ätzenden, nicht aber mit kohlensauen Alkalien Salze bildet). — Die alkoholische Lösung der Salizylsäure soll beim freiwilligen Verdunsten vollkommen weiße Kristalle hinterlassen. (Eine Färbung, namentlich der Ränder, würde auf Verunreinigungen deuten.) — Die in 10 Tl. Weingeist gelöste Salizylsäure soll nach dem Ansäuern mit nur wenig Salpetersäure durch einige Tropfen Silbernitratlösung nicht verändert werden (Chlor würde weiße Trübung verursachen).

Die Salizylsäure ist eine einbasische Säure, denn sie enthält nur eine Carboxylgruppe. Ihre Salze, „Salizylate“ genannt, entstehen dadurch, daß das H-Atom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird. Unter Umständen kann aber auch noch das H-Atom der OH-Gruppe durch

Metall vertreten werden, wie z. B. das Dinatriumsalizylat $C_6H_4 \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{matrix}$ zeigt, indessen sind die so zusammengesetzten Salze nicht sehr beständig. Pharmazeutisch das wichtigste ist das Natriumsalz.

Natriumsalizylat, $C_6H_4(OH) \cdot COONa + \frac{1}{2}H_2O$, *Natrium salicylicum*. Darstellung. 100 Tl. Salizylsäure werden in etwa 300 Tl. 50%igem Alkohol gelöst und hierauf nach und nach mit 60–61 Tl. Natriumbikarbonat versetzt. Die noch schwach sauer reagierende Lösung wird filtriert und möglichst rasch zur Trockne gebracht. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, da ein Abweichen von derselben ein gefärbtes, unbrauchbares Präparat liefert.

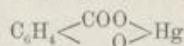
Das Natriumsalizylat bildet weiße, glänzende, kristallinische Schüppchen, die sich in 0,9 Tl. Wasser oder 6 Tl. Weingeist lösen. Die konzentrierte wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt; Salzsäure scheidet aus ihr weiße, in Aether leicht lösliche Kristalle von Salizylsäure aus. Die verdünnte Lösung (1 : 1000) wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — Beim Erhitzen hinterläßt das Salz einen kohligen Rückstand, der auf Zusatz von Säuren aufbraust (kohlen-saures Natrium) und die nicht leuchtende Flamme gelb färbt (Natriumflamme).

Prüfung. Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiere schwach sauer; sie sei farblos und röte sich beim kurzen Beiseitstellen nur ganz schwach. (Unterschied von Dinatriumsalizylat.) — Von konzentrierter reiner Schwefelsäure werde das trockene Salz ohne Aufbrausen (Natriumkarbonat) und ohne Färbung (organische Verunreinigungen, z. B. Zucker) gelöst. — Die 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch nach Zufügung von Salpetersäure und nach dem Auflösen der dadurch abgeschiedenen Kristalle in Weingeist, durch Silbernitrat getrübt (Chlor).

Wismutsalizylat (basisches), $C_6H_4(OH)CO_2 \cdot Bi(OH)_2$, *Bismutum subsalicylicum*, wird dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol. Wismuthydroxyd $[Bi(OH)_3]$ mit 1 Mol. Salizylsäure bei Gegenwart von Wasser.

Farbloses, lockeres, mikrokristallinisches Pulver, in Wasser fast unlöslich. Es enthält 63% Wismutoxyd und sei frei von Wismutnitrat. Wird als Darmantiseptikum angewendet.

Quecksilbersalizylat (sekundäres), *Hydrargyrum salicylicum*,



wird durch Erwärmen von gelbem Quecksilberoxyd mit Salizylsäure und Wasser erhalten. Weißes, in Wasser unlösliches Pulver, löslich in Natronlauge und in Alkalichloriden, z. B. Kochsalz.

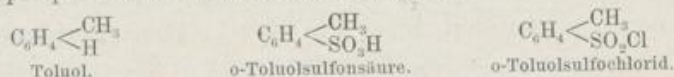
Salol, Salizylsäurephenylester, *Phenylum salicylicum*, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2C_6H_5$, entsteht aus Salizylsäure und Phenol unter dem Einflusse wasserentziehender Agentien (Kaliumbisulfat, Phosphorpentachlorid u. s. w.).



Weißes, kristallinisches Pulver, Schmelzpunkt $42^\circ C$, fast unlöslich in Wasser, löslich in 10 Tl. Weingeist oder 0,3 Tl. Aether, auch in Chloroform. Die weingeistige Lösung gibt mit verdünnter Eisenchloridflüssigkeit violette Färbung. Salol, mit 50 Tl. Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches weder durch Eisenchlorid (Salizylsäure = violette Färbung), noch durch Baryumnitrat (weißer N. = Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (weißer N. = Chlor) verändert werden darf.

Saccharin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle NH$, Benzoesäuresulfinid, Orthosulfamidobenzoessäureanhydrid.

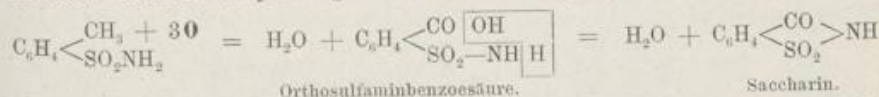
Toluol wird durch Schwefelsäure sulfoniert und die gebildete o-Toluolsulfonsäure durch Chlorphosphor in o-Toluolsulfochlorid übergeführt:



Das entstandene o-Toluolsulfochlorid wird durch Behandeln mit Ammoniak in o-Toluolsulfamid verwandelt:



und dieses durch Kaliumpermanganat zu Saccharin oxydiert.

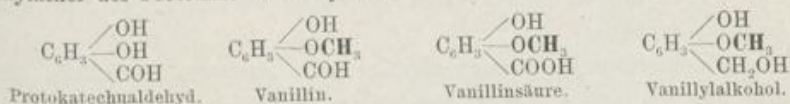


Farbloses, kristallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer löslich. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, ca. 600mal süßer als Zucker. Der Verkauf des Saccharins unterliegt gesetzlichen Beschränkungen.

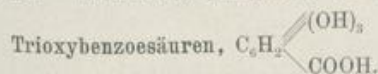
Saccharin, leicht löslich, ist das Natriumsalz $C_6H_4 \cdot SO_2NH_2 \cdot CO_2Na$.

Bioxybenzoessäure, $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ COOH \end{array} \right\rangle$, Protokatechusäure, entsteht durch Schmelzen vieler Harze, z. B. Benzoe, Myrrha, Asa foetida, mit Kalihydrat.

Der dieser Säure entsprechende Protokatechualdehyd, $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} (OH)_2 \\ CHO \end{array} \right\rangle$, steht in engster Beziehung zum Vanillin. Letzteres bildet den aromatischen Bestandteil der Vanille und wurde künstlich zuerst aus dem im Kambialsaft aller Koniferen enthaltenen Glykosid Coniferin dargestellt. Gegenwärtig wird es durch Oxydation des Eugenols (s. S. 436) dargestellt. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist es ein Methyläther des Protokatechualdehydes.



Piperonal, Methylenprotokatechualdehyd, $C_6H_3(O_2CH_2) \cdot CHO$, Heliotropin, wird durch Oxydation von Safrol mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure dargestellt und bildet farblose, bei 37° C. schmelzende, nach Heliotrop riechende Kristalle. Wird in der Parfümerie verwendet.



Die für den Pharmazeuten wichtigste der theoretisch möglichen Säuren dieser Zusammensetzung ist die Gallussäure.

Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, *Acidum gallicum*, ist im freien Zustande in den Galläpfeln, im Tee, in den Divi-Divischoten (Früchten von *Caesalpinia coriaria*), in der Granatwurzel und in anderen Pflanzen enthalten, ferner kommt sie mit Zucker verbunden als Glykosid in ver-

verschiedenen Gerbsäuren (siehe diese) vor. Man erhält sie aus Galläpfelpulver, indem man dieses mit Wasser einige Wochen lang stehen läßt, bis sich Schimmelbildung zeigt, wobei die gewöhnliche Gerbsäure (Tannin) unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht; dieselbe Reaktion findet in kürzerer Zeit beim Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren statt. Die Gallussäure kristallisiert mit 1 Mol. H₂O in dünnen, seidenglänzenden Nadeln; sie löst sich in 100 Tl. kaltem oder 3 Tl. siedendem Wasser, auch in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tiefblau. Wegen ihrer Eigenschaft, Gold- und Silbersalze zu reduzieren, hat sie Anwendung in der Photographie zum Hervorrufen der Bilder gefunden. Sie schmilzt bei 240° C., bei weiterem Erhitzen spaltet sie sich in Kohlensäure und Pyrogallol (Pyrogallussäure)



Wismutsubgallat, C₆H₂(OH)₃CO₂ · Bi(OH)₂, *Dermatolum*, wird dargestellt durch Fällen einer Lösung von Wismuttrinitrat in Eisessig durch Natriumgallat oder durch Erwärmen von 1 Mol. Wismuthydroxyd [Bi(OH)₃] mit 1 Mol. Gallussäure und Wasser.

Gelbes, geruchloses Pulver, in Wasser unlöslich, löslich in Natronlauge. Dient als Trockenantiseptikum bezw. als Jodoformersatz. Es hinterläßt beim Glühen etwa 52% Wismutoxyd.

Wismutsubgallat: C₆H₂(OH)₃CO₂ · Bi(OH)₂

Gerbsäuren.

Unter Gerbsäuren oder Gerbstoffen versteht man eine Reihe in verschiedenen Vegetabilien vorkommender stickstofffreier Substanzen, welche mehr oder weniger zusammenziehend (adstringierend) schmecken, die Eigenschaft besitzen, Eiweißstoffe und Leims-substanzen zu fällen und mit dem Gewebe der tierischen Haut unlösliche Verbindungen einzugehen (d. i. diese zu gerben).

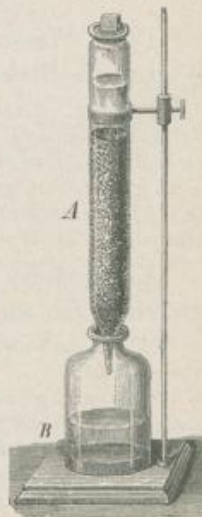
Ihrer chemischen Zusammensetzung nach sind die Gerbstoffe meist Glykoside der Gallussäure, d. h. esterartige Verbindungen derselben mit Zucker; sie spalten sich daher beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure und Zucker. — Die gewöhnliche Gerbsäure oder das Tannin ist jedoch kein Glykosid, sondern ein extramolekulares Anhydrid der Gallussäure.

Gallusgerbsäure, C₁₄H₁₀O₉, gewöhnliche Gerbsäure, Digallussäure, *Acidum tannicum*, findet sich in großer Menge in den Galläpfeln. Letztere sind pathologische Konkretionen, welche auf Blättern von Eichen durch den Stich der Gallwespe *Cynips Gallae tinctoriae* entstanden sind. Am reichsten an Gerbsäure sind die aus dem Orient stammenden Galläpfel. Für die beste Sorte gelten die aus Aleppo, ihnen fast gleichwertig sind die chinesischen.

Um die Gewinnung der Gerbsäure aus den Galläpfeln verstehen zu können, muß man sich klar machen, 1. daß Gerbsäure in absolutem Aether nahezu unlöslich ist, 2. daß alkoholischer Aether nur im Verhältnis seines Alkoholgehaltes lösend auf Gerbsäure einwirkt, 3. daß dagegen ein Wasser und Alkohol enthaltender Aether Gerbsäure sehr gut löst.

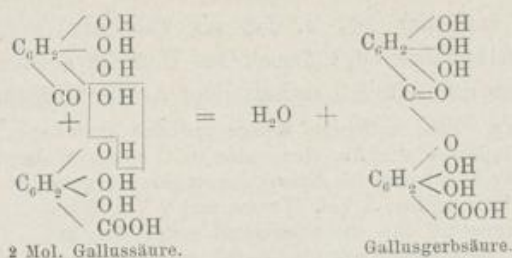
Gewinnung. Eine beliebige Menge gröblich gestoßener, aber vom feinen Pulver befreiter Galläpfel wird in den unten mit einem Wattepfropf geschlossenen und der Glasflasche B aufsitzenden Extraktionsapparat A gebracht und nun mit einer Mischung von 30 Vol. Aether, 5 Vol. Wasser und 2 Vol. Weingeist so weit übergossen, daß die Flüssigkeit etwas über den Galläpfeln steht. Man verschließt das Gefäß mit einem gut passenden Korke. Nach 12–24 Stunden läßt man die Flüssigkeit ablaufen, gießt ein neues Quantum der Aethermischung auf und wiederholt diese Operation so oft, bis die Galläpfel erschöpft sind. Man schüttelt nun die vereinigten Auszüge mit etwa $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, welches dem Aether fast alle Gerbsäure entzieht. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten. Die untere wäßrige, dunkel gefärbte, enthält die Gerbsäure neben geringen Mengen Alkohol und Aether, die obere Schicht besteht aus Aether, welcher geringe Mengen Chlorophyll, Fett und andere Substanzen gelöst enthält. Man trennt beide Schichten durch einen Scheidetrichter. Durch Entwässern der ätherischen Flüssigkeit über Calciumchlorid und darauf folgende Destillation kann der größte Teil des Aethers wiedergewonnen werden, durch Verdunsten und Eindampfen der wäßrigen Gerbsäurelösung erhält man die Gerbsäure oder das Tannin, welches man nach sorgfältigem Trocknen in Pulverform bringt.

Fig. 33.



Im Handel kommt die Gerbsäure entweder als weißliches Pulver oder in Form glänzender Schüppchen (*Acidum tannicum levissimum*) vor. Sie löst sich in gleichen Teilen Wasser oder 2 Tl. Weingeist klar auf. Die Lösungen besitzen einen eigentümlichen loheartigen, aber nicht ätherischen Geruch; sie reagieren sauer und schmecken adstringierend. Sie löst sich ferner klar in 2 Tl. Glycerin auf; in absolutem Aether dagegen ist sie unlöslich. Aus ihrer 20%igen Lösung wird sie sowohl durch konz. Schwefelsäure als auch durch Kochsalz gefällt. Beide Substanzen wirken wasserentziehend; man könnte diesen Vorgang mit dem Aussalzen der Seifen und Farbstoffe vergleichen. Mit Eisenchlorid geben Gerbsäurelösungen einen blauschwarzen Niederschlag von Ferritannat, welcher durch konz. Schwefelsäure unter Entfärbung gelöst wird. Mit Bleisalzen entsteht unlösliches Bleitannat (*Plumbum tannicum*); überhaupt sind die Salze der Gerbsäure mit Schwermetallen durch Schwerlöslichkeit charakterisiert. Unlösliche Verbindungen gibt die Gerbsäure ferner mit Blut und Eiweiß — daher ihre Anwendung zum Stillen von Blutungen —, ferner mit fast allen Alkaloiden. Aus dem letzteren Grunde ist sie ein wertvolles Arzneimittel, das bei allen Vergiftungen mit Pflanzengiften in erster Linie gereicht wird. Chemisch ist sie aufzufassen als extramolekulares Anhydrid der Gallussäure. Zwei Moleküle Gallussäure — daher ihr Name Di-

gallussäure — vereinigen sich unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O zur Gallusgerbsäure.



Durch Wasseraufnahme — z. B. beim Kochen mit verdünnten Säuren — geht die Gerbsäure wieder in Gallussäure über.

Prüfung. 2 ccm einer wässrigen Gerbsäurelösung (1 = 6) geben mit 2 ccm Weingeist gemischt eine klare Flüssigkeit (Trübung könnte Dextrin andeuten), diese Mischung werde auch durch Zusatz von 1 ccm Aether nicht getrübt (Zucker). — 0,5 g Gerbsäure gebe beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand (mineralische Verfälschungen). 100 Tl. Gerbsäure sollen durch Trocknen bei $100^\circ C$. nicht mehr als 12 Tl. Wasser verlieren (unzulässiger Wassergehalt).

Von anderen in Pflanzen gefundenen Gerbsäuren seien nachstehende erwähnt. Sie sind jedoch sämtlich noch wenig untersucht.

Kinogerbsäure, im Kino enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Katechugerbsäure ist im Katechu (von Areca Catechu) enthalten. Die Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Kaffeeogerbsäure ist in den Kaffeebohnen enthalten. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

Eichengerbsäure, in der Eichenrinde enthalten. Eisenchlorid färbt die Lösung dunkelblau.

Chinagerbsäure kommt an die Chinaalkaloide gebunden in den Chinarinden vor. Ihre Lösungen werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt.

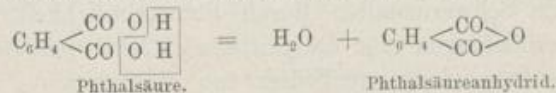
174.

Zweibasische Säuren.

Dieselben leiten sich vom Benzol und dessen Homologen dadurch ab, daß zwei Wasserstoffatome durch Karboxylgruppen vertreten sind.

Phthalsäuren, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array}$ Von den drei theoretisch möglichen Phthalsäuren ist namentlich die Orthophthalsäure wichtig.

Orthophthalsäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COOH \text{ (1)} \\ \diagdown COOH \text{ (2)} \end{array}$ entsteht durch Oxydation des Naphthalins (s. dieses). Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen Prismen, welche bei $200^\circ C$. schmelzen. Beim höheren Erhitzen zerfällt sie in Wasser und Phthalsäureanhydrid



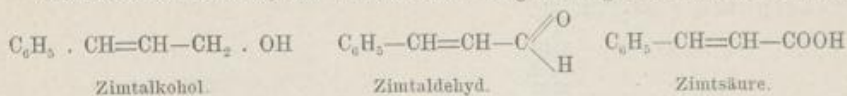
Durch Erhitzen von phthalsäurem Calcium entsteht, wie wir sahen, benzoesaures Calcium (s. S. 442).

Phenolphthalein. Von besonderer Wichtigkeit ist in neuerer Zeit das Phthalsäureanhydrid für die Farbtechnik geworden, als Ausgangsmaterial für eine Reihe schöner Farbstoffe. Schmilzt man z. B. Phthalsäureanhydrid mit Phenolen

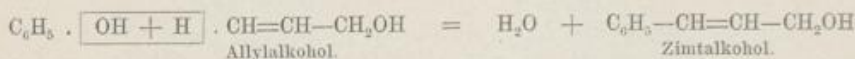
B. 157.

Ungesättigte Verbindungen.

Sie entstehen dadurch, daß in das Benzol ungesättigte Seitenketten eintreten.



Zimtalkohol, Cinnamylalkohol, ist als Phenylderivat des Allylkoholes aufzufassen.



Kommt als *Styracin* (Zimtsäure-Cinnamyläther) im *Styrax* vor und wird aus diesem durch Verseifen mit Kalihydrat gewonnen. Er bildet seidenartig glänzende Nadeln, die bei 33° C. schmelzen und hyazinthenartig riechen.

Zimtaldehyd bildet den Hauptbestandteil des *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae Cinnamomi*. Er besitzt den würzigen Geruch des Zimtöles und bildet eine farblose Flüssigkeit, die spezifisch schwerer als Wasser ist. Mit Natriumbisulfidlösung verbindet sich der Zimtaldehyd zu dem in Wasser löslichen Doppelsalz von hydrozimaldehydsulfosaurem Natrium mit Natriumbisulfid (siehe Zimtöl). Durch Oxydation geht er in Zimtsäure über.

Zimtsäure, Phenylakrylsäure, *Acidum cinnamyllicum*, kommt im Peru- und Tolubalsam, im *Styrax* und einigen Benzoesorten vor. Sie entsteht ferner durch Oxydation des Zimtalkoholes oder des Zimtaldehydes und wird auch synthetisch dargestellt. Sie kristallisiert aus Wasser in farblosen und geruchlosen Nadeln, die bei 133° C. schmelzen und bei 290° C. nicht ganz unzersetzt destillieren.

Die Orthonitrozimtsäure dient zur Darstellung des künstlichen Indigos.

Isomer mit der Zimtsäure ist die mit dem Atropin in Zusammenhang stehende Atropasäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, welcher die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{COOH}$ zukommt.

Indigogruppe.

Von den zur Indigogruppe gehörenden Körpern sollen außer dem Indigo hier noch besprochen werden Isatin, Indol und Skatol, weil diese Verbindungen als Produkte des tierischen Stoffwechsels in physiologischer Hinsicht Interesse bieten.

Indigo, Indicum. Dieser ausgezeichnete Farbstoff kommt in verschiedenen, in Ostindien und Afrika wachsenden *Indigofera*arten in Form eines Glykosides — des Indikans — vor. Die Gewinnung des Farbstoffes geschieht in der Weise, daß die Blätter und Zweige der *Indigofera*arten zerquetscht und mit Wasser übergossen einige Tage stehen gelassen werden. Es tritt nun infolge Einwirkung von Fermenten Spaltung ein, durch welche das Indikan in Zucker und Indigoweiß zerlegt wird. Das letztere oxydiert sich in Berührung mit der Luft zu Indigoblau, welches durch Schlämmen und Absetzen gesammelt wird.

Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge mehrerer Körper, von denen jedoch hier nur das Indigoblau von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ in Betracht gezogen werden kann. In den Handel gelangt er meist in derben Massen von dunkelblauer Farbe mit rötlichem kupferartigem Schimmer. Der Bruch ist muschelartig. — Seine Anwendung verdankt der Indigo der Schönheit und der Echtheit seiner Farbe. Nur wenige chemische Agentien greifen ihn an, bezw. lösen ihn auf. So löst er sich z. B. in starker Natronlauge, auch in sehr konz. Schwefelsäure. Beim Auflösen in dem letzteren Medium entsteht Indigoschwefelsäure; das Kaliumsalz und Natriumsalz derselben führen im Handel den Namen *Indigokarmin*. Das Färben mit Indigo geschieht meist durch die „Küpe“. In alkalischer Lösung wird nämlich das Indigoblau durch Reduktionsmittel (Traubenzucker, Ferrosulfat u. a.) zu farblosem Indigoweiß reduziert, welches schon durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydiert wird. Zum Ausfärben erwärmt man gepulverten Indigo mit Wasser,

ätzenden Alkalien (Kalihydrat, Kalkhydrat) und Traubenzucker oder Ferrosulfat bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Durch die so erhaltene „Küpe“ zieht man die zu färbenden Gewebe und setzt sie sodann der Luft aus. Das gebildete Indigoweiß wird durch den Sauerstoff auf der Faser zu Indigoblau oxydiert, welches der Faser sehr fest anhaftet, und mit Berücksichtigung seiner anderen wertvollen Eigenschaften somit sehr echt ist. — Zur Zeit wird das Indigoblau künstlich auf verschiedenen Wegen, z. B. durch Erhitzen von Anthranilsäure (= o-Amidobenzoensäure $C_6H_4(NH_2)CO_2H$) mit Glycerin und Aetzkali dargestellt. Da die Anthranilsäure verhältnismäßig wohlfeil aus Naphthalin gewonnen werden kann, so wird der künstliche Indigo den natürlichen in absehbarer Zeit verdrängen.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, unterscheidet sich in seiner Formel vom Indigo nur durch das Plus eines O-Atomes. Es entsteht auch bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure und kristallisiert aus Wasser in glänzenden, gelbroten Blättchen. Aus Isatin bestehen die durch Salpetersäure hervorgebrachten gelben Flecken auf mit Indigo gefärbten Stoffen.

Indol, C_8H_7N , ist durch Reduktion von Indigoblau erhalten worden. Dieser Körper bildet sich auch im tierischen Organismus durch Einwirkung des Pankreassaftes auf Eiweißstoffe als Produkt der Darmverdauung. Durch den Harn erfolgt seine Abscheidung in Form indoxylschwefelsaurer Salze, aus denen durch Oxydation an der Luft Indigoblau sich bildet. Namentlich bei gewissen Krankheiten des Darmes ist die Menge des aus dem Harn sich abscheidenden Indigoblaues besonders groß.

Skatol, C_9H_7N , Methylindol. Im tierischen Organismus wird es gleichfalls durch die Pankreasverdauung aus Eiweiß gebildet und wird durch die Fäzes abgeschieden. Es kristallisiert in weißen Blättchen, welche einen fäkalen Geruch besitzen. Im Harne ist es als Skatoxylschwefelsäure gefunden worden, welche gleichfalls zur Bildung von Indigoblau Veranlassung gibt.

Naphthalingruppe. 162.

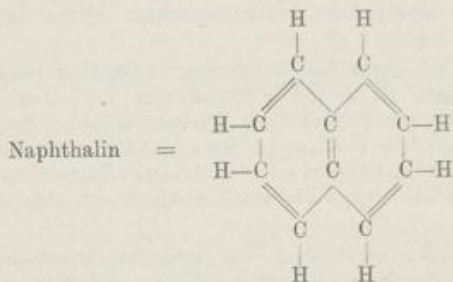
Naphthalin, $C_{10}H_8$. *Naphthalinum.*

Aus den zwischen 180 und 250° C. übergehenden Anteilen des Steinkohlenteeres, aus dem Schweröl, scheidet sich nach dem Erkalten ein fester Kohlenwasserstoff, das Naphthalin, aus. Um dasselbe zu reinigen, wird es zunächst von dem anhaftenden Oel durch Pressen befreit und hierauf der Sublimation unterworfen. Man erhält es so in großen, weißen, glänzenden Blättchen, welche bei 80° C. schmelzen, bei 218° C. sieden und einen eigentümlichen, durchdringenden Teergeruch besitzen. — Das Naphthalin verdampft übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist z. B. stets im Leuchtgas enthalten. Kristallinische Abscheidungen von Naphthalin in den Gasröhren geben namentlich in der kalten Jahreszeit häufig zu Verstopfungen Veranlassung. Die Dämpfe des Naphthalins verbrennen mit leuchtender, rußender Flamme.

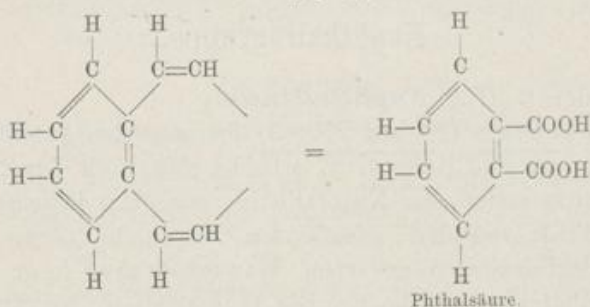
Für die Prüfung auf Reinheit ist wichtig, daß Naphthalin sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure selbst bei Wasserbadwärme gar nicht oder höchstens blaßrötlich färbt. Auch muß es während der Aufbewahrung, selbst unter der Einwirkung direkten Lichtes, ungefärbt bleiben (nicht näher bekannte, aus dem Teer stammende Verunreinigungen).

Früher war das Naphthalin ein lästiges Nebenprodukt der Teer-

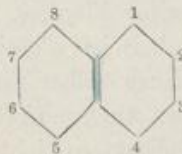
destillation. In neuerer Zeit jedoch findet es täglich steigende Verwertung. So wird es seines durchdringenden Geruches wegen als Schutz gegen niedere Tiere (Insekten) für Sammlungen etc. benutzt. Bei der Wundbehandlung wird es als wertvolles Antiseptikum gerühmt. — Endlich dient es in großem Maßstabe zur Fabrikation der Naphthalinderivate und einiger Farbstoffe. In chemischer Hinsicht gleicht es dem Benzol un- gemein. Es liefert völlig analoge Derivate wie dieses und kann selbst von diesem abgeleitet werden. Ueber seine Konstitution machen wir uns die Vorstellung, daß zwei Benzolkerne sich zu Naphthalin in nach- stehender Weise verbunden haben.



Bei der Oxydation entsteht aus dem Naphthalin Phthalsäure, in- dem nämlich einer der beiden Benzolkerne gesprengt wird und die nun vorhandenen Seitenketten in Karboxylgruppen verwandelt werden.

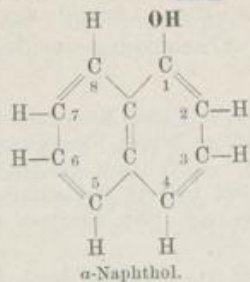


Auch bei den Derivaten des Naphthalins sind Isomerien möglich. Es sind nämlich die entstehenden Produkte voneinander verschieden, je nachdem ein eintretender Rest näher, oder entfernter der Bindungsstelle der beiden Benzolkerne eintritt. Bezeichnen wir die bei der Substituierung in Frage kommenden Kohlenstoffatome mit Ziffern, so ergibt sich,



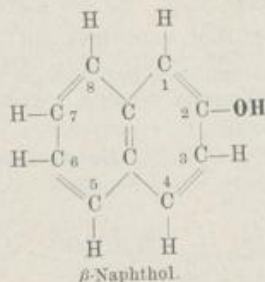
daß die Stellungen 1, 4, 5 und 8 untereinander identisch sind, denn sie sind in gleicher Weise um die Bindungsstelle der beiden Benzolkerne grup-

piert. Durch Substituierung der an diesen Kohlenstoffatomen stehenden H-Atome entstehen die α -Derivate, z. B.

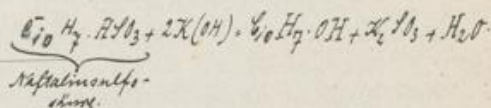


Die OH-Gruppe könnte ebenso gut an C₄, C₅ oder C₈ stehen.

Wird dagegen die Substitution an den mit 2, 3, 6 oder 7 bezeichneten Kohlenstoffatomen vorgenommen, so entstehen die β -Derivate, z. B.



Mit Stellung 2 sind identisch 3, 6 und 7.



Naphthole, C₁₀H₇ · OH.

Sie entsprechen dem vom Benzol sich ableitenden Phenol C₆H₅ · OH und werden technisch durch Schmelzen der Naphthalinsulfosäuren mit Kalihydrat gewonnen. Die α -Naphthalinsulfosäure liefert dabei α -Naphthol, die β -Naphthalinsulfosäure β -Naphthol.

α -Naphthol kristallisiert in phenolartig riechenden, seidenartig glänzenden Nadeln, die bei 94° C. schmelzen; — Siedepunkt liegt bei 280° C. In heißem Wasser ist α -Naphthol ziemlich löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Medizinische Verwendung hat es bisher nicht gefunden; es ist giftiger als β -Naphthol.

Naphthol. Naphtholum, β -Naphthol, Betanaphthol, kristallisiert in glänzenden, weißen Blättchen, die bei 122° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether, schwer aber in heißem Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt bei 285—286° C. Es gibt mit 1000 Tl. kaltem und 75 Tl. siedendem Wasser Lösungen, welche gegen Lackmuspapier sich neutral verhalten. In Weingeist, Aether, Chloroform, sowie Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich, in Petroläther schwer löslich.

Die wässrige Lösung des β -Naphthols zeigt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit violette Fluoreszenz, auf Zusatz von Chlorwasser eine weiße Trübung, welche durch überschüssiges Ammoniak verschwindet. Die so

*β -Naphthol
 Siedepunkt 285°*

erzielte Lösung nimmt eine grüne, später braune Färbung an (Identitätsreaktion, welche auf Oxydation des Naphthols durch Chlorwasser beruht). — Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung des β -Naphthols grünlich; nach einiger Zeit erfolgt Abscheidung weißer Flocken (Identität). —

Prüfung. Es löse sich in 50 Tl. Ammoniakflüssigkeit ohne Rückstand (Naphthalin würde ungelöst bleiben) zu einer nur blaß gelb gefärbten Flüssigkeit (deutliche Färbung würde mangelhafte Reinigung anzeigen). — Die heiß gesättigte wässrige Lösung werde durch Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Violett färbung würde Gehalt an α -Naphthol anzeigen). — Es verflüchtige sich beim Erhitzen ohne Rückstand (anorganische Verunreinigungen).

Aufbewahrung. Vor Licht geschützt, weil das Präparat durch Einwirkung des Lichtes Färbung annimmt.

Seiner antiseptischen Eigenschaften wegen wird β -Naphthol medizinisch, namentlich bei Hautkrankheiten verwendet. Es ist stets β -Naphthol zu dispensieren, wenn schlechthin Naphthol verordnet ist.

Naphtholnatrium. $C_{10}H_7ONa$, durch Auflösen von Naphthol in berechneten Mengen von Natronlauge und Eindampfen der Lösung zu erhalten, wird unter dem Namen „Mikrocidin“ als Antiseptikum verwendet.

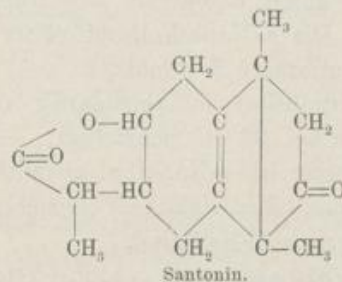
Salizylsäure- β -Naphtholäther, $C_6H_4-OH.CO_2.C_{10}H_7(\beta)$, **Betol**, **Naphthalol**. Wird dargestellt durch Einwirkung von Salizylsäure auf β -Naphthol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (PCl_5).



Farblose, bei 95° C. schmelzende Kristalle, in Wasser unlöslich.

Nitroderivate werden durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Naphthalin, die Amidoderivate aus diesen durch Reduktion erhalten.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_5$, ist ein inneres Anhydrid (Lakton) der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Seiner Konstitution nach ist es als ein Abkömmling des Naphthalins erkannt worden.



Es bildet den wirksamen Bestandteil der *Flores Cinae* (Blütenkörbchen von *Artemisia maritima*). Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Zwitterblüten mit Kalkmilch gekocht, — aus dem Filtrat wird das Santonin durch Salzsäure gefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Das Santonin bildet weiße, perlmuttartig glänzende Kristalle, die unter dem Einfluß des Lichtes sich gelb färben (Photosantonin). Schmelzpunkt 170° C. Es löst sich in etwa 5000 Tl. kaltem oder in 250 Tl. siedendem Wasser, ferner in 44 Tl. Weingeist oder 4 Tl. Chloroform. Schüttelt man 0,01 g Santonin mit einer erkalteten Mischung aus 1 ccm Schwefelsäure und 1 ccm Wasser, so soll eine Färbung nicht entstehen, aber beim Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung zu der fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit soll diese schön violett werden (Identität). — Mit Schwefelsäure oder mit Salpetersäure durchfeuchtet erleidet es zunächst keine Färbung (Unter-

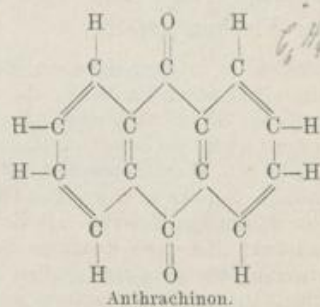
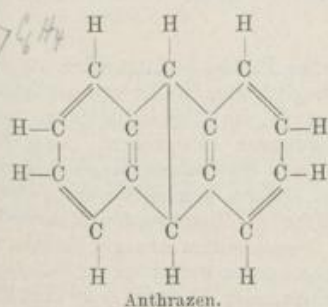
schied von anderen organischen Verbindungen, mit welchen es verwechselt werden könnte). — Wird Santonin mit 100 Th. Wasser und 5 Th. verdünnter Schwefelsäure aufgeköcht, so darf nach vollkommener Abkühlung das Filtrat nicht bitter schmecken, auch auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag geben. (Ein solcher könnte von chromsaurem Strychnin herrühren; Verwechslungen von Santonin mit Strychnin, welche die traurigsten Folgen hatten, sind wiederholt vorgekommen.)

In chemischer Beziehung zeigt das Santonin die Eigenschaften eines Säureanhydrides (s. oben); es löst sich in Alkalien auf und wird durch Säuren aus seinen Salzlösungen wieder abgeschieden. Wegen dieses Verhaltens wird ihm auch der Name Santonsäure beigelegt. Der Genuß starker Dosen von Santonin hat Störung des Sehvermögens zur Folge (es tritt Chromatopsie, d. i. Gelb- und Grünsehen, ein). Der Urin nimmt intensive Gelbfärbung an.

Anthrazengruppe. *B. 113. 4250°-440° schmelzend*

Anthrazen, $C_{14}H_{10}$. Aus dem Grünöl des Steinkohlenteeres scheidet sich ein fester Kohlenwasserstoff, das Anthrazen aus. Dasselbe wird zunächst durch Pressen oder Zentrifugieren vom anhaftenden Oel befreit, hierauf aus Benzol umkristallisiert, nochmals geprefät oder zentrifugiert und schließlich der Sublimation unterworfen. In reinem Zustande kristallisiert es in kleinen farblosen Tafeln, welche schön blaue Fluoreszenz zeigen und bei $213^{\circ} C.$ schmelzen. Der Siedepunkt liegt oberhalb $360^{\circ} C.$ In Wasser ist es nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol oder Petroleumäther. Der Umstand, daß das Anthrazen das Ausgangsmaterial für Darstellung des künstlichen Alizarins bildet, hat es zu einem der wichtigsten Handelsartikel des chemischen Marktes gemacht.

Ueber die Konstitution des Anthrazens machen wir uns die Vorstellung, daß drei Benzolkerne sich in nachstehender Weise zu Anthrazen verbunden haben:

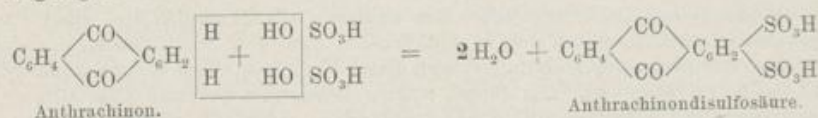


Unterwerfen wir das Anthrazen der Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, so wird es zu Anthrachinon oxydiert.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthrazen mittels Chromsäure oder Salpetersäure. Seine Konstitution haben wir uns in vorstehender Weise zu denken.

Dieser Körper kristallisiert in großen gelben Nadeln, welche bei 277° C. schmelzen und in heißem Benzol oder Petroleumäther löslich sind.

Alizarin, C₁₄H₆O₂(OH)₂, Bioxyanthrachinon. Läßt man auf Anthrachinon konz. Schwefelsäure einwirken, so bildet sich unter gewissen Bedingungen Anthrachinondisulfosäure.



Wird diese Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden nach der bei den Phenolen angegebenen Reaktion die Sulfogruppen gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht und man erhält Bioxyanthrachinon oder Alizarin (vergl. S. 431).

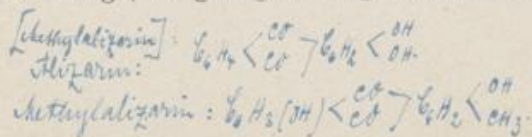


Alizarin ist in Form eines Glykosides — der Ruberythrinsäure — in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten, welche früher ausschließlich sämtliches zum Färben verwendete Alizarin lieferte. In neuerer Zeit hat das künstliche, auf dem angedeuteten Wege erhaltene Alizarin das aus der Krappwurzel gewonnene vollkommen verdrängt; die Hauptmengen werden von deutschen Fabriken hergestellt, z. B. von den Farbfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Das Alizarin kristallisiert aus Alkohol mit 3 Mol. H₂O, durch Sublimation wird es in goldgelben, bei 282° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Seinen chemischen Eigenschaften nach ist ein zweiatomiges Phenol. In Wasser ist es unlöslich, in ätzenden Alkalien dagegen löst es sich mit veilchenblauer Farbe und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder in gelben Flocken gefällt.

Trotzdem es in ausgedehntem Maßstabe zum Färben benützt wird, ist es selbst doch kein eigentlicher Farbstoff, da es ursprünglich sich weder mit tierischer noch mit pflanzlicher Faser verbindet. Dagegen hat es die Eigenschaft, mit gewissen Metalloxyden schön gefärbte, unlösliche Verbindungen einzugehen, „sog. Krapplacke“, z. B. mit Aluminiumsalzen rot gefärbte, mit Eisensalzen braune bis schwarze, mit Zinnsalzen violette u. s. w. Das Färben mit Alizarin geschieht nun in der Weise, daß die zu färbenden Gewebe mit Beizen, welche die betreffenden Metallsalze enthalten, getränkt und dann in einem Bade von feinverteiltem Alizarin erhitzt werden, worauf sich auf den gebeizten Stellen die entsprechenden gefärbten, unlöslichen Farblacke bilden. Bei der Zeugdruckerei werden nacheinander die Stoffe mit verschiedenen Beizen bedruckt und die Farben dann durch einmaliges Kochen im Alizarinbade hergestellt. Die schönste Alizarinfarbe ist das Türkischrot, welches durch Beizen der Gewebe mit Tonerdesalzen erhalten wird.

Methylalizarin, C₁₄H₅O₂(CH₃)(OH)₂, Chrysophansäure, Methyl-dioxyanthrachinon, ist in der Rhabarberwurzel, deren gelbe Farbe es bedingt, in geringen Mengen auch in den Sennesblättern enthalten.



Man gewinnt es durch Extraktion der Rhabarberwurzel mit heißem Benzol in Form goldglänzender, bei 200° C. schmelzender Blättchen. Ein Reduktionsprodukt der Chrysophansäure, das Chrysarobin, $C_{30}H_{26}O_7$, ist in der gleichnamigen Droge (Chrysarobinum) enthalten.

Chrysarobinum¹⁾, Goapulver, ist ein gelbes kristallinisches Pulver, welches durch Reinigung einer in den Höhlungen der Stämme von *Andira Araroba* ausgeschiedenen Masse erhalten wird. — Es löst sich nur sehr wenig in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In heißem Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig ist es löslich.

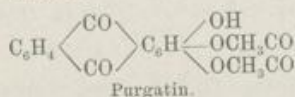
Mit Aetzammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin innerhalb 24 Stunden karmoisinrote Färbung an, indem es durch den Sauerstoff der Luft zu Chrysophansäure oxydiert wird. — Streut man 0,001 Chrysarobin auf 1 Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rote Lösung in dünner Schicht aus, so wird sie nach dem Bestupfen mit Ammoniak violett. — In konz. Schwefelsäure muß es sich mit gelblich-roter Farbe, in 150 Tl. siedendem Alkohol ohne erheblichen Rückstand lösen; beim Verbrennen darf es keinen Rückstand hinterlassen.

Bestandteile sind: Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$, Zucker, Harz, Gummi, Faserstoff.

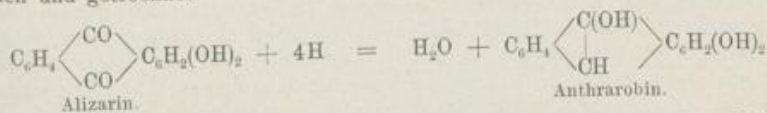
Wenn zu äußerlichem Gebrauche *Acidum chrysophanicum* verschrieben ist, so wird *Chrysarobinum* dispensiert.

Emodin, als einer der wirksamen Bestandteile im Rhabarber und in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* (*Cascara Sagrada*) enthalten, ist Methyltrioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_2(CH_3)(OH)_3$.

Purgatin, ein künstlich dargestelltes Abführmittel, ist Diacetyl-Trioxyanthrachinon und wird erhalten durch Acetylieren von Purpurin, d. i. Trioxyanthrachinon $C_{14}H_8(CO)_2C_6H(OH)_3$, welches bei der fabrikmäßigen Darstellung des Alizarins als Nebenprodukt entsteht.



Anthrarobinum, Anthrarobin, wird durch Reduktion von käuflichem Alizarin erhalten. Man löst käufliches Alizarin in Ammoniak und erwärmt diese Lösung mit Zinkstaub bis zum Uebergang der violetten Färbung in Gelb und filtriert darauf in salzsäurehaltiges Wasser. Der entstandene hellgelbe Niederschlag wird gewaschen und getrocknet.



Gelbes Pulver; löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe. Die alkalischen Lösungen absorbieren sehr leicht Sauerstoff: es wird Alizarin zurückgebildet und die Farbe der Lösung geht in Violett über.

¹⁾ Die als *Chrysarobinum* aufgeführte Droge des Arzneibuches enthält allerdings die als „Chrysarobin“ hier besprochene chemische Verbindung $C_{30}H_{26}O_7$, ist aber mit dieser nicht identisch.

Terpene, Kampfer, ätherische Oele, Harze, Balsame.

Terpene.

Viele, dem Pflanzenreiche entstammende ätherische Oele und Harze enthalten flüssige Kohlenwasserstoffe, welchen fast durchweg die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zukommt. In ihrem chemischen Verhalten ähneln sich die einzelnen Glieder außerordentlich, sie charakterisieren sich jedoch untereinander durch eine Reihe physikalischer Unterschiede, z. B. durch ihr verschiedenes Verhalten polarisiertem Licht gegenüber (einige sind inaktiv, andere drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, andere nach rechts), ferner durch ihr Verhalten gegen Brom und gegen gasförmige Salzsäure. Nach ihrem Hauptrepräsentanten, dem Terpentinöl, werden diese flüssigen Kohlenwasserstoffe Terpene genannt.

Der Siedepunkt der einzelnen Glieder liegt zwischen 150 und 250° C., gegen polarisiertes Licht verhalten sie sich verschieden. Bezüglich ihrer chemischen Konstitution ist anzugeben, daß sie sämtlich zum Cymol $C_{10}H_{14}$ (Methylisopropylbenzol, s. S. 422) in engster Beziehung stehen. Sie können in dieses durch Entziehung von 2H-Atomen umgewandelt werden.

Wallach unterscheidet folgende Terpene:

1. Pinen, Siedep. 155—156° C. Spez. Gewicht 0,858.
2. Camphen, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schmelzp. 50° C. Siedep. 160—161° C.
3. Fenchon, Siedep. 158—160° C. Spez. Gewicht 0,864.
4. Limonen, } Siedep. 175—176° C. Spez. Gewicht 0,848.
5. Dipenten, }
6. Sylvestren, Siedep. 175° C. Spez. Gewicht 0,848.
7. Phellandren, Siedep. ca. 170° C.
8. Terpinen, Siedep. ca. 180° C.
9. Terpinolen, Siedep. ca. 185° C.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, *Oleum Terebinthinae*. Den Stämmen der meisten Koniferen, namentlich *Pinus Pinaster*, *Pinus australis* und *Pinus Taeda*, entfließt entweder freiwillig oder nach absichtlich erzeugten Verletzungen ein Terpentin (*Terebinthina*) genannter Harzsaft. Durch Destillation desselben mit Wasser oder gespannten Wasserdämpfen erhält man ein Terpentinöl genanntes Oel, im Rückstand bleiben Körper mit sauren Eigenschaften, welche man mit dem Namen Harz bezeichnet. Je nach seiner Abstammung besitzt das Terpentinöl verschiedene abweichende Eigenschaften. Die besten Handelssorten sind das französische und amerikanische Terpentinöl, welche auch vom Arzneibuche aufgenommen sind. Dieselben sind farblos, von nicht unangenehmem Geruch, ihr spez. Gewicht liegt zwischen 0,865 und 0,875. Sie bestehen fast vollständig aus Pinen, und zwar enthält das französische Oel fast ausschließlich die linksdrehende Modifikation, während im amerikanischen Oel die rechtsdrehende Modifikation etwas vorwiegt. Das sog. deutsche Terpentinöl (richtiger Kienöl, da es aus dem harzreichen Wurzelholze der Kiefer destilliert wird) ist gelblich gefärbt, besitzt kienigen Geruch und höheres spez. Gewicht. Es ist durch seinen Gehalt an Sylvestren charakterisiert.

Frisch destilliert ist das Terpentinöl dünnflüssig und von neutraler Reaktion. Beim längeren Aufbewahren aber wird es unter Aufnahme von Sauerstoff dickflüssig — es verharzt — und zeigt dann saure Reaktion. Zur Darstellung von gereinigtem Terpentinöl wird 1 Tl. Terpentinöl mit 6 Tl. Kalkwasser geschüttelt (um die Säure zu binden) und dann rektifiziert. — Beim Stehen von Terpentinöl mit wenig Wasser

bildet sich zuweilen ein kristallinischer, **Terpinhydrat** genannter Körper $C_{10}H_{16} + 3H_2O$. — Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Terpinöl entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, welcher man ihres kampferähnlichen Geruches und ihrer sonstigen Eigenschaften wegen den Namen künstlicher Kampfer gegeben hat. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Terpinöl entsteht das sog. **Tereben**.

Technisch findet das Terpinöl ausgedehnte Verwendung. Man benützt es seines großen Lösungsvermögens wegen zur Fabrikation von Lacken und Firnissen, zum Entfernen von Flecken aus Stoffen u. s. w.

Interessant ist noch, daß nach Terpinölgenuß oder nach Einatmen von Terpinöldämpfen der Urin einen ausgesprochenen Veilchengeruch annimmt.

Tereben, Terebenum ($C_{10}H_{16}$?). Entsteht durch Einwirkung konz. Schwefelsäure auf Terpinöl und stellt eine bei $156-160^\circ C$. siedende, dem Terpinöl äußerlich ähnliche Flüssigkeit dar, welche jedoch zum Unterschiede von diesem optisch inaktiv ist. Es wurde früher für eine einheitliche Substanz gehalten, ist aber ein Gemisch verschiedener Körper. Nachgewiesen wurde Terpinen, wahrscheinlich sind noch Dipenten, Cineol, Cymol und Pinen zugegen.

Terpinhydrat, Terpinum hydratum, $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$. Zur Darstellung läßt man ein Gemisch von 8 Tl. französischem Terpinöl, 2 Tl. Alkohol und 2 Tl. Salpetersäure von 1,255 spez. Gewicht möglichst in der Kälte in dünner Schicht auf flachen Tellern ausgegossen stehen. Die nach 2-4 Wochen ausgeschiedenen Kristalle werden gesammelt, abgepresst und aus heißem Wasser umkristallisiert.

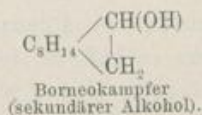
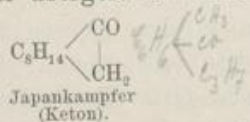
Farblose, fast geruchlose Kristalle, welche bei $116-117^\circ C$. beim raschen Erhitzen schmelzen. Bei $100^\circ C$. verlieren sie Wasser und gehen in Terpin $C_{10}H_{20}O_2$ über, welches bei $102^\circ C$. schmilzt. Das Terpinhydrat ist anzusehen als mit 1 Mol. Wasser kristallisierendes Terpin $C_{10}H_{20}O_2$. Dieses ist ein zweiatomiger Alkohol. — Wird Terpinhydrat mit verdünnten Säuren gekocht, so entstehen unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser die beiden Körper Cineol und Terpeneol.

Terpinol. Es wird erhalten, wenn man Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Farblose, bei $218-219^\circ C$. siedende Flüssigkeit, welche angenehmen Fliedergeruch besitzt. Wird zur Darstellung des künstlichen Fliederparfüms angewendet (*Lilas blanc*).

Das Terpinol ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch, in welchem Cineol und Terpeneol neben kleinen Mengen von Terpenen enthalten sind.

Kampferarten.

Unter Kampfern versteht man Sauerstoff enthaltende Produkte des Pflanzenreiches von eigentümlichem, aromatischem Geruch, welche entweder bei der Destillation gewisser Pflanzen direkt gewonnen oder aus ätherischen Oelen durch gewisse Operationen, z. B. Abkühlung, fraktionierte Destillation, abgeschieden werden. In chemischer Beziehung stehen sie den Terpenen sehr nahe, wahrscheinlich entstehen sie sogar aus diesen durch Oxydation; ihre Konstitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch stehen der gewöhnliche oder Japankampfer und der Borneokampfer zueinander im Verhältnis eines Ketons zum sekundären Alkohol. Sie können auch ineinander übergeführt werden.



Japankampfer, $C_{10}H_{16}O$. gewöhnlicher Kampfer, **Camphora**, ist in allen Teilen des in Japan und China einheimischen Kampferbaumes *Cinnamomum Camphora*

synthetisch aus Terpinöl dargestellt

Handwritten notes:
 $C_8H_{14} \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH(OH)} \end{cases}$
 $+ H_2O$
 Terpin + inakt. H₂O

enthalten. Zur Gewinnung werden die klein gehackten Zweige und Aeste einer mehr oder weniger primitiven Destillation mit Wasser unterworfen. Mit den Wasserdämpfen zugleich verflüchtigt sich das sog. Kampferöl, aus welchem sich beim Abkühlen der feste Kampfer abscheidet. Dieses Produkt gelangt als „Rohkampfer“ in den Handel. In Europa wird es mit Ton und Kalk gemischt — um die brenzlichen Produkte zurückzuhalten — einer vorsichtigen Sublimation aus dem Sandbade unterworfen; das raffinierte Produkt in Form der bekannten Kampferbrote ist die als *Camphora raffinata* oder schlechthin *Camphora* viel gebrauchte Droge.

Der Kampfer bildet weiße kristallinische Massen von eigentümlichem Geruch und brennendem bitteren Geschmack. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Spiritus, Aether, Chloroform, fetten und ätherischen Oelen dagegen löst er sich leicht und reichlich. — Beim Reiben oder Stoßen ballt er sich zusammen; das Pulvern gelingt nur, wenn man ihn mit leicht flüssigen Lösungsmitteln, z. B. Spiritus, Aether, Chloroform, befeuchtet in einer Reibschale sanft reibt. Durch Wärmezufuhr verflüchtigt er sich vollständig, entzündet brennt er mit rötlicher, ruhender Flamme.

Durch Einwirkung von Brom auf Kampfer entsteht der schön kristallisierende Monobromkampfer $C_{10}H_{15}BrO$, der unter dem Namen *Camphora monobromata* bisweilen verordnet wird.

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird er wegen seines starken Geruches benützt, um niedere Tiere (Insekten) aus Sammlungen etc. fernzuhalten. Die Aufbewahrung geschieht am besten in Blechgefäßen, welche man an einen kühlen Ort stellt. — Mit Schießbaumwolle zusammen verarbeitet bildet er das sog. *Celluloid*.

Acidum camphoricum, Kampfersäure, $C_8H_{11}(CO_2H)_2$, entsteht durch Oxydation des Kampfers mittels konzentrierter Salpetersäure, indem die beiden Seitenketten in Karboxylgruppen verwandelt werden. Sie ist eine zweibasische Säure.

Farblose, bei $186^\circ C$. schmelzende Blättchen, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser löslich. Sie entbehrt eigenartiger Reaktionen.

Borneokampfer, $C_{10}H_{18}O$, wird aus einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum (*Dryobalanops Camphora*) gewonnen und ist dem gewöhnlichen Kampfer sehr ähnlich, doch steht er vielmal höher im Preise als dieser.

Er dient im Orient besonders zu religiösen Zeremonien und wird in Europa namentlich zur Darstellung von Borneol benützt.

Dieser Kampfer wird gegenwärtig künstlich dargestellt und zwar durch Reduktion des Japankampfers in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium.

Menthakampfer, $C_{10}H_{20}O$, *Mentholum*, ist im ätherischen Pfefferminzöl (von *Mentha piperita*) enthalten und scheidet sich beim Abkühlen desselben kristallinisch ab. Durch Abpressen und Sublimieren wird er rein erhalten. Der Menthakampfer besitzt würzigen, pfefferminzartigen Geruch und erzeugt, auf die Haut gestrichen, gelindes Brennen und zugleich das Gefühl von Kälte. Schmelzp. $43^\circ C$., Siedep. $212^\circ C$.

Bringt man Menthol in eine Mischung von 1 ccm Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure, so darf eine Färbung nicht entstehen, andernfalls ist Thymol zugegen.

Aetherische Oele.

Die Gerüche der Pflanzen werden in den meisten Fällen bedingt durch in ihnen enthaltene, fertig gebildete Substanzen, welche, wenn sie flüchtig, ätherische Oele, wenn sie mehr fester Beschaffenheit sind, dagegen Kampfer oder Stearoptene genannt werden. In einigen Fällen liefern an und für sich geruchlose Pflanzenteile beim Destillieren mit

Wasser dennoch riechende Substanzen; dieselben sind dann im Pflanzenorganismus nicht in fertigem Zustande vorhanden gewesen, sondern erst durch den Einfluß anderer Körper entstanden. Derartige Verhältnisse finden statt bei der Bildung des ätherischen Bittermandelöles aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, ferner bei der Gewinnung des Senföles aus dem myronsauren Kalium des schwarzen Senfsamens.

Betrachten wir die einzelnen Pflanzenabteilungen in Bezug auf die Produktion von ätherischen Oelen, so finden wir, daß von Kryptogamen abstammende überhaupt noch nicht bekannt sind. Unter den Phanerogamen gibt es dagegen Familien, welche die Erzeugung ätherischer Oele geradezu als Spezialität betreiben. Hierhin gehören z. B. die Koniferen, Umbelliferen, Labiaten, Rutazeen, Aurantiaceen u. s. w.

Die Gewinnung der ätherischen Oele basiert im allgemeinen darauf, daß dieselben, trotzdem der Siedepunkt aller zu ihnen gehörigen Glieder beträchtlich über 100° C. liegt, sämtlich mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Sie werden daher in der Weise gewonnen, daß man die betreffenden, ölhaltigen Pflanzenorgane mit Wasser destilliert. Das übergangene aromatische Wasser wird, nachdem es vom ausgeschiedenen Oele befreit ist, in die Blase zurückgegeben und dient zur Destillation einer neuen Menge desselben Vegetabiliums. Die Trennung des Oeles geschieht am besten durch die Florentiner Flasche. Diese ist eine gewöhnliche Flasche, welche etwa 1—2 cm über dem Boden ein gebogenes Rohr trägt. Man füllt die Florentiner Flasche beim Gebrauche mit destilliertem Wasser W, und benützt sie bei der Destillation als Vorlage. Das spezifisch leichtere ätherische Oel sammelt sich bei Oe, das ölärmere Wasser fließt durch die Mündung des Rohres Ro ab. — Nur bei den Früchten der Citrusarten zieht es die Praxis vor, das ätherische Oel durch gelindes Pressen zu gewinnen, weil durch Destillation die Feinheit des Aromas dieser Oele ungemein beeinträchtigt wird.

Allgemeine Eigenschaften. Die ätherischen Oele besitzen den Geruch derjenigen Pflanzenteile, aus denen sie gewonnen wurden. Mit Ausnahme des Rosenöls sind sie sämtlich flüchtig. Einige von ihnen sind farblos, viele charakteristisch gefärbt. Die grüne Farbe einiger durch Pressen gewonnener Oele (z. B. Ol. Bergamottae) rührt von einem Chlorophyllgehalt her. — Sie sind durchweg leicht flüchtig, verursachen im Gegensatze zu den fetten Oelen keinen Fettfleck. Das spez. Gewicht der meisten ist niedriger als das des Wassers; spezifisch schwerer als Wasser sind von den bekannteren: Nelkenöl, Zimtöl, Senföl, Bittermandelöl.

Fig. 34.



Gegen das polarisierte Licht verhalten sie sich verschieden; einige sind inaktiv, andere bewirken Drehung der Polarisationssebene nach rechts oder links. — In Wasser sind sie meist nur wenig löslich, dagegen lösen sie sich leicht auf in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und in fetten Oelen. Unter dem Einflusse des Lichtes namentlich absorbieren sie durchweg Sauerstoff aus der Luft, sie werden dabei dickflüssig, verharzen und nehmen Terpentingölgeruch an. Sie sind daher sämtlich vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

Zusammensetzung. Die ätherischen Oele sind keine einheitlichen Körper, sie bestehen in den meisten Fällen aus verschiedenen Substanzen — in vielen Fällen ist über ihre Zusammensetzung relativ wenig bekannt. Einige von ihnen sind oder enthalten Aldehyde, z. B. Bittermandelöl (Benzaldehyd), Zimtöl (Zimtaldehyd); das römische Kümmelöl enthält Kuminaldehyd. Andere bestehen aus Phenolen, z. B. enthält das Thymianöl als Hauptbestandteil Thymol. Noch andere enthalten Esterarten, das Gaultheriaöl z. B. Salizylsäuremethylester. Cyanderivate sind die ätherischen Oele des Löffelkrautes und des Senfsamens.

Neuerdings hat man als wesentliche Bestandteile namentlich einiger stark duftender Oele Alkohole und Aldehyde der Methanreihe kennen gelernt, z. B. den Alkohol Geraniol $C_{10}H_{18}O$ und dessen Aldehyd Geranial (Citral) $C_{10}H_{16}O$.

Im allgemeinen aber sind namentlich zwei Arten von Körpern in den ätherischen Oelen und zwar in wechselnden Verhältnissen enthalten; nämlich flüssige Kohlenwasserstoffe oder Terpene (Elaoptene) meist von der Formel $C_{10}H_{16}$ und sauerstoffhaltige, kampferartige Körper, welche Kampfene (Stearoptene) genannt werden und meist die Formel $C_{10}H_{18}O$ besitzen. Die Terpene sind in der Regel flüssig; die Stearoptene sind häufig fest und können dann durch Abkühlung der ätherischen Oele kristallinisch abgeschieden werden, doch gibt es auch flüssige Stearoptene, z. B. Cineol aus *Oleum Cinae*.

Die Terpene und Stearoptene führten früher, je nachdem sie von verschiedenen Pflanzen abstammten, gewöhnlich verschiedene Namen, es ist jedoch erwiesen, daß unter den früher benutzten Namen (*Carven*, *Citren* u. s. w.) sich häufig identische Substanzen verbargen. Vergleiche über die Terpene S. 460.

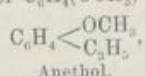
Verfälschungen sind bei dem hohen Preise der ätherischen Oele nicht selten. Sie werden vorgenommen mit Alkohol, fetten Oelen, minderwertigen ätherischen Oelen (Terpentingöl); die schwefelhaltigen Oele wie Senföl werden wohl auch mit Schwefelkohlenstoff verschnitten. Alkohol wird nachgewiesen durch das spez. Gewicht, durch fraktionierte Destillation und Nachweis des Alkohols im Filtrat mittels der Jodoformreaktion. Auch mischen sich so gefälschte Oele nicht klar mit fetten Oelen. — Fette Oele erkennt man daran, daß sie auf Papier

einen bleibenden Fettfleck verursachen; auch mischen sich so verschnittene Oele, ausgenommen wenn sie Rizinusöl enthalten, nicht klar mit 90%igem Alkohol. — Zusatz minderwertiger Oele läßt sich nur schwer, am besten durch Vergleichung mit reinen Oelen oder durch das veränderte Drehungsvermögen nachweisen. — Alte Oele sind dickflüssig, besitzen terpenartigen Geruch, saure Reaktion (ist aber kein absolutes Kriterium für schlechte Ware, da auch viele gute Oele sauer reagieren).

Die Reinheit des Geruches und Geschmackes aller ätherischen Oele wird am zweckmäßigsten in der Weise geprüft, daß man eine geringe Menge derselben mit Zuckerpulver innig verreibt. — Der erhaltene „Oelzucker“ wird in einer größeren Menge Wasser gelöst und diese Lösung der Prüfung durch Nase und Zunge unterworfen.

Oleum Anisi, Anethol. Von *Pimpinella Anisum*. Das destillierte Anisöl besteht aus etwa 90% Anethol und ca. 10% Methylchavicol; beide sind isomer. Zur Reindarstellung des Anethols wird das erstarrte Anisöl in der Kälte abgepreßt und das im festen Zustande hinterbleibende Anethol aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Weiße, kristallinische Masse von Anisgeruch und süßem Geschmack. Schmelzp. 20–21° C., spez. Gewicht bei 25° C. = 0,984–0,986, Siedep. 232–234° C.

Das Präparat ist reines Anethol $C_6H_4(OCH_3) \cdot C_2H_5$.



Anethol.

Etzettel ist dem Anethol isomer.

d. i. Oxymethylallylbenzol.

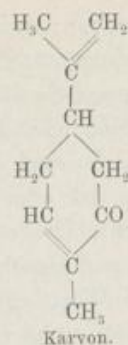
Oleum Aurantii florum (von *Citrus Bigaradia* Risso). Es enthält die Alkohole Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Geraniol $C_{15}H_{26}O$ und deren Essigester, ferner Anthranilsäuremethylester $C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Außerdem sind Terpene vorhanden und eine feste, früher „Aurade“ genannte paraffinartige Substanz.

Oleum Bergamottae (von *Citrus Bergamia* Risso). Ein durch Auspressen der Fruchtschalen erhaltenes grünes Öl. Spez. Gewicht 0,88–0,89; Siedep. 183–195° C. Enthält Limonen, Dipenten (beide $C_{10}H_{16}$), und als wichtigste Bestandteile Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Linalylacetat $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{17}$. (Linalool ist ein ungesättigter Alkohol der Fettsäurereihe).

Oleum Cajeputi (von *Melaleuca Leucadendron*). Die grüne Farbe der Handelsware rührt von geringem Kupfergehalt her. Wird 1 Tl. Jod mit 5 Tl. Cajeputöl bei 50° C. zusammengerieben, so geseht nach dem Erkalten das Gemisch zu einem Kristallbrei. Enthält flüssiges Cineol (sog. Cajeputol) $C_{10}H_{18}O$, welches identisch mit Eukalyptol ist; außerdem Terpeneol $C_{10}H_{18}O$ und wenig Pinen $C_{10}H_{16}$.

Oleum Calami (von *Acorus Calamus*) ist ein gelbbrannes Öl von bitterem Geschmack. In gleichem Volumen Alkohol gelöst nimmt es auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine braunrote Färbung an. Besteht wesentlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile sind nicht näher bekannt.

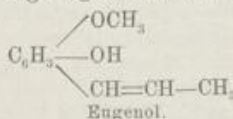
Oleum Carvi, Karvol, Karvon. Das Kümmelöl (von *Carum Carvi*) enthält annähernd gleiche Teile eines Ketons Karvon $C_{10}H_{14}O$ und Rechtslimonen ($C_{10}H_{16}$), welches früher „Karven“ genannt wurde. Beide lassen sich durch fraktionierte Destillation ziemlich trennen. Völlig gelingt die Trennung wie folgt: Man löst die Karvonfraktion in 2 Tl. Spiritus, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und fügt alsdann Ammoniak hinzu. Es fällt nunmehr Schwefelwasserstoffkarvon $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$ in Kristallen aus. Werden diese Kristalle mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so scheidet sich Karvon nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser ab.



Karvon.

Oelige Flüssigkeit von feinem Kümmelgeruch, in 2 Tl. verdünntem Weingeist löslich. — Spez. Gewicht nicht unter 0,960, Siedep. 229—230° C.

Oleum Caryophyllorum. Eugenol. Das Nelkenöl besteht zu ca. 20% aus einem Kohlenwasserstoff Karyophyllen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ und zu 80% aus einem Phenol „Eugenol“. Um letzteres, den Träger des Geruchs des Nelkenöls, abzuscheiden, schüttelt man das Nelkenöl mit Natronlauge, welche sich nur mit dem Eugenol (zu der in Wasser löslichen Verbindung Eugenolnatrium) verbindet.



Eugenol.

Man trennt beide Schichten, zersetzt die Eugenolnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt das abgeschiedene Eugenol durch Dampfdestillation.

Frisch destilliert fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, welche allmählich gelblich bis bräunlich wird. Spez. Gewicht 1,072—1,074, Siedep. 250—251° C.

In einem Ueberschuß von Natronlauge muß sich das Eugenol klar auflösen; ungelöst würden bleiben Terpene. — Die wäßrige Lösung darf sich auf Zusatz von Eisenchlorid nicht dauernd blauviolett färben (Karbolsäure). — In 2 Tl. verdünntem Weingeist muß es sich klar lösen (fette Oele).

Oleum Cinnamomi, Zimtöl. Das ätherische Oel der Rinde von *Cinnamomum Cassia*, d. h. das sog. chinesische Zimtöl. Ein gelbes bis bräunliches Oel von süßem, später brennendem Zimtgeschmack. Es besteht zu etwa 75% aus Zimtaldehyd $\text{C}_9\text{H}_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ und zu etwa 25% aus Essigsäurecinnamylester $\text{C}_9\text{H}_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2)$ (s. S. 452).

Der Zimtaldehyd gibt mit Salpetersäure die additionelle, gut kristallisierende, aber unbeständige Verbindung $\text{C}_9\text{H}_8\text{O} \cdot \text{HNO}_3$. — Mit Natriumbisulfid (NaHSO_3) geht der Zimtaldehyd zunächst die in Wasser unlösliche Verbindung zimtaldehydschwefligsaures Natrium $\text{C}_9\text{H}_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{Na}$ ein. Dieses geht durch Einwirkung überschüssiger heißer Natriumbisulfidlösung unter Reduktion in ein Doppelsalz von hydrozimtaldehydschwefligsaurem Natrium mit Natriumbisulfid $\text{C}_9\text{H}_8-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CHO} + \text{NaHSO}_3$ über. Dieses Doppelsalz ist in Wasser löslich. Der Essigsäurecinnamylester verbindet sich mit Natriumbisulfid nicht. Wendet man also bestimmte Mengen Zimtöl an, so kann durch Messen der nicht in Reaktion tretenden Anteile des Oeles das Verhältnis von Zimtaldehyd und Essigsäurecinnamylester bestimmt werden.

Oleum Citri (von *Citrus Limonum*), durch Pressen der frischen Zitronenschalen gewonnen. Ein gelbliches Oel, welches leicht Bodensätze bildet. Verfälschung mit Spiritus ist durch fraktionierte Destillation nachzuweisen. Verfälschungen mit Apfelsinenöl (Oleum Portugallo) sind nur durch feine Nasen zu konstatieren. Es enthält Kohlenwasserstoffe (Pinen und Limonen) der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Träger des Geruches sind zwei Aldehyde Citral (oder Geranial) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ und Citronellal $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$.

Oleum Foeniculi (von *Foeniculum capillaceum*), ein fast farbloses Oel. Das spez. Gewicht ist = 0,965—0,975. In der Kälte setzen sich bisweilen Kristalle von

Anetho
Die spir
chlorid
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ h
kampfer

O
wesentli
stoff Ka

O
0,885—
es sich
forschen
Bestand
wird du
seifungs

O
oder sch
sache m
Myris

O
gelblich
mit Spir
Pfeffer
Verpuff
würde.
Menth
thon C

O
Kristall
wesentl
Fälschu
ist die
Nase h

B
stoffe (C
Bestand
haltene
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$

ähnlich
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
kamp

C
album
kommt
Zedern
von 70

B
dem d

C
alkohol
werden
E

Anethol ab. Beim Mischen mit Spiritus darf es sich nicht trüben (fette Oele). Die spirituöse Lösung verändere Lackmuspapier nicht, werde auch nicht durch Eisenchlorid gefärbt (Phenol). Enthält neben Terpenen (Pinen und Dipenten) der Formel $C_{10}H_{16}$ hauptsächlich Anethol $C_{10}H_{12}O$, außerdem das schon bei $+5^{\circ}C$. schmelzende, kampferartige Keton Fenchon $C_{10}H_{16}O$, welches den bitterlichen Geschmack bedingt.

Oleum Juniperi (von *Juniperus communis*), verharzt leicht. Es besteht im wesentlichen aus Terpenen der Formel $C_{10}H_{16}$, Pinen, ferner aus dem Kohlenwasserstoff Kadinen $C_{15}H_{24}$. Der Träger des eigentlichen Geruches ist noch unbekannt.

Oleum Lavandulae (von *Lavandula vera*), gelbliches Oel. Spez. Gewicht 0,885—0,895. Mit 3 Th. Spiritus von 70 Volumprozent oder 90%iger Essigsäure läßt es sich klar mischen. Weingeistzusatz ist durch fraktionierte Destillation zu erforschen. Enthält Limonen $C_{10}H_{16}$, ferner Linalool $C_{10}H_{18}O$ und als wichtigsten Bestandteil 30—40% Linalylacetat $CH_3CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Der Gehalt an Linalylacetat wird durch Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt. Verlangt wird eine Verseifungszahl nicht unter 84,24, entsprechend 29,43% Linalylacetat.

Oleum Macidis (aus dem Samenmantel von *Myristica fragrans*), ein farbloses oder schwach gelbliches Oel von charakteristischem Geruch. Es besteht der Hauptsache nach aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ (Pinen und Dipenten), außerdem enthält es festes Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Oleum Menthae piperitae (von *Mentha piperita*), farbloses oder schwach gelbliches Oel. Spez. Gewicht 0,90—0,91. Es läßt sich sowohl mit Spiritus als auch mit Spiritus dilutus klar mischen. Die besten Sorten sind das englische und deutsche Pfefferminzöl. Werden 0,2 g gepulvertes Jod mit dem Oel befeuchtet, so darf keine Verpuffung eintreten, die man an dem reichlichen Auftreten von Joddämpfen erkennen würde. Spirituszusatz wäre durch fraktionierte Destillation zu erkennen. Es enthält Menthol oder Menthakampfer $C_{10}H_{20}O$, das dazu gehörige Keton, d. i. Menthon $C_{10}H_{18}O$, außerdem Terpene (Pinen $C_{10}H_{16}$ und Limonen $C_{10}H_{16}$).

Oleum Rosae (von *Rosa*), blaßgelbliches Oel, aus dem sich bei 18—21° C. Kristallfitter ausscheiden, die bei höherer Temperatur wieder verschwinden. (Ist eine wesentlich höhere Temperatur zum Schmelzen erforderlich, so ist Verdacht auf eine Fälschung, vielleicht mit Cetaceum, vorhanden.) — Die gewöhnlichste Verfälschung ist die mit Rosenholzöl (*Oleum Pelargonii rosei*), dieselbe ist nur durch eine feine Nase herauszufinden.

Bestandteile: Geruchlose, der Paraffinreihe angehörige feste Kohlenwasserstoffe (die sich beim Erkalten ausscheiden) der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}$; der riechende Bestandteil hat die Formel $C_{10}H_{18}O$ und ist identisch mit dem im Geraniumöl enthaltenen Geraniol $C_{10}H_{17} \cdot OH$; daneben sind noch vorhanden Citronellol $C_{10}H_{18} \cdot OH$, Phenyläthylalkohol $C_8H_9 \cdot OH$, Linalool $C_{10}H_{17} \cdot OH$, Nonylaldehyd $C_9H_{18}O$ und Citral $C_{10}H_{16}O$.

Oleum Rosmarini (von *Rosmarinus officinalis*), farbloses Oel von kampferähnlichem Geruch, welches gegen 170° C. siedet. Es besteht hauptsächlich aus Pinen $C_{10}H_{16}$, außerdem sind vorhanden in geringeren Mengen: Cineol $C_{10}H_{18}O$, Japankampfer $C_{10}H_{16}O$ und Borneol $C_{10}H_{18}O$.

Oleum Santali, Sandelöl. Durch Destillation aus dem Holze von *Santalum album* gewonnen. Dickliches bis blaßgelbliches Oel vom spez. Gew. 0,975—0,985, kommt erst bei etwa 300° C. ins volle Sieden. Riecht und schmeckt intensiv nach Zedernholz (Bleistiftholz). Reagiert schwach sauer und soll sich in 5 Th. Alkohol von 70 Volumprozent klar auflösen.

Besteht zu etwa 90% aus dem Alkohol Santalol $C_{15}H_{26}O$ und enthält außerdem zu diesem gehörigen, Santalal genannten Aldehyd $C_{15}H_{24}O$.

Oleum Thymi (von *Thymus vulgaris*), ein farbloses oder rötliches Oel, dessen alkoholische Lösung durch einen Tropfen Eisenchloridlösung nur gelblichbraun gefärbt werden darf. (Blaue oder grüne Färbung würde Phenol anzeigen.)

Bestandteile: Außer Thymol $C_6H_3(CH_3)(C_7H_7)OH$ einen Kohlenwasserstoff.

Cymol = $C_{10}H_{14}$ neben Terpen $C_{10}H_{16}$. Das Thymol ist bisweilen durch das ihm isomere Phenol Carvakrol ersetzt.

Zur Bestimmung der Phenole werden 5 ccm des Oeles mit einer Mischung aus 10 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser geschüttelt. Die Phenole werden gelöst, die auf der wäßrigen Lösung schwimmende Schicht soll nicht mehr als 4 ccm betragen, das Oel soll mindestens 20% Phenole (Thymol und Carvakrol) enthalten.

Harze.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl von Substanzen, welche Baumstämmen entweder freiwillig oder nach absichtlich gemachten Verletzungen entrinnen und durch die Einwirkung der Luft unter Verdickung oder Erhärtung sich mehr oder weniger verändern. Sie sind gewöhnlich unkristallisierbar, von gummiähnlicher Beschaffenheit; in Wasser sind sie nur wenig löslich, reichlicher in anderen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Aether, Chloroform etc. In chemischer Beziehung sind es meist Gemenge verschiedener, sehr schwer voneinander zu trennender Körper, die zum Teil sauren Charakter besitzen und als Harzsäuren (Resinolsäuren) bezeichnet werden, zum Teil Ester dieser Harzsäuren sind, und Resine genannt werden, ferner von Harzalkoholen (Resinolen). Außerdem sind häufig auch noch indifferenten Substanzen vorhanden, welche man Resene genannt hat. Viele von ihnen enthalten Farbstoffe, welche indessen bisher kaum zu definieren waren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben alle Harze bestimmte Produkte, nämlich: Resorcin, Phlorogluzin, Paroxybenzoesäure, Protokatechusäure.

Resinolsäuren
Resine (ester)
Resinole (Alkohole)

Resina Pini, Pir alba. Zur Gewinnung wird das der Fichte oder Rottanne entrinnende Harz durch Destillation mit Wasser zum größten Teil von seinem Terpentingehalt befreit. Der Destillationsrückstand ist das Weißpech. Dasselbe enthält neben Terpentinöl noch Wasser und bildet amorphe gelblichbraune Massen. Es löst sich in Alkohol, Aether, fetten Oelen; mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze, welche „Harzseifen“ genannt werden. Hauptbestandteile sind mehrere als Pimarsäuren bezeichnete Säuren von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$.

Kolophonium, Geigenharz, wird gewonnen, indem man das Harz der Abietineen durch Destillation (ohne Wasser) von den ihm anhaftenden Mengen Wasser und Terpentinöl befreit. Es bildet durchsichtige gelbe bis braune Massen, welche sich chemisch ebenso verhalten wie das Weißpech. Es besteht nahezu vollständig aus Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Seine Anwendung zum Harzen des Violinbogens; zur Darstellung von Lacken ist bekannt, die Benützung zur Seifenfabrikation ist schon besprochen.

Benzoe. Benzoeharz (von verschiedenen Arten der Gattung *Styrax*), tritt in Tropfen aus, wenn die Rinde dieser Bäume verletzt wird. Die officinelle Sorte ist die Siam-Benzoe. Diese enthält freie Benzoesäure, Vanillin und zwei Ester der Benzoesäure mit Harzalkoholen: dem weißen Benzoresinol $C_{14}H_{20}O_2$ und dem braunen Siresinotannol $C_{12}H_{14}O_2$.

Succinum, Bernstein, ist das fossile Harz einer ausgestorbenen Koniferenart und wird namentlich in den Ostseeprovinzen gefunden. Schließt häufig kleine Tiere ein. Wird durch Reiben elektrisch. Löst sich in allen bekannten Lösungsmitteln nur teilweise. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Verbreitung von Wohlgeruch. Bei der Destillation liefert es große Mengen Bernsteinsäure (Unterschied vom Kopal). im Rückstand bleibt ein hartes Harz, Bernsteinkolophonium, welches zur Dar-

stellung von Bernsteinlacken dient. Auch beim Kochen mit Kalihydrat wird Bernsteinsäure erhalten (Unterschied vom Kopal). Es war schon im Altertum zu Schmuckgegenständen unter dem Namen Elektron (τὸ ἤλεκτρον) beliebt. Der Bernstein enthält 2% Borneolester der Succinoabietinsäure, 28% freie Succinoabietinsäure $C_{30}H_{48}O_5$ (?) und 70% Bernsteinsäureester des Succinoresinols $C_{12}H_{20}O$, eines Harzalkohols.

Mastix, das Harz verschiedener *Pistazienarten*, ist in Alkohol zum größten Teil löslich. Beim Kauen zwischen den Zähnen erweicht es. Bestandteile: ein indifferentes Resen, Masticin $C_{40}H_{64}O$ und Masticinsäure $C_{30}H_{44}O_4$, daneben Pinen $C_{10}H_{16}$.

Sandarac (von *Callitris quadrivalvis*), dem Mastix sehr ähnlich. Ist in heißem, wasserfreiem Alkohol ganz löslich. Wird beim Kauen nicht weich. Bestandteile: der größere Teil besteht aus Sandarakolsäure $C_{42}H_{68}O_7$, der kleinere aus Kallitrolsäure $C_{66}H_{84}O_8$.

Olibanum (von *Boswellia papyrifera*), ist in Alkohol größtenteils löslich. Enthält eine Boswelliasäure genannte Harzsäure $C_{32}H_{52}O_4$, zum Teil auch als Ester. Ferner indifferentes Olibanoresin ($C_{14}H_{22}O$)n, Arabinsäure $C_6H_{10}O_5$, Bitterstoff. Der Geruch wird durch ätherisches Oel bedingt, welches Pinen, Dipenten, Phellandren enthält. Das Olibanum erweicht beim Kauen!

Resina Jalapae wird durch Extraktion der zerkleinerten Jalapenknollen mit Alkohol gewonnen und ist ein Gemenge mehrerer Körper. Der Hauptbestandteil ist das Glykosid Konvolvulin oder Rhodeoretin $C_{31}H_{50}O_{16}$ ($C_{61}H_{108}O_{27}$) (?).

Resina Draconis, Drachenblut, wird von den Früchten von *Calamus Draco* abgesondert. Es ist in Alkohol und in Aether löslich. Ebenso löst es sich in ätzenden Alkalien; Säuren fällen das Harz aus seiner alkalischen Lösung wieder aus. Bestandteile: zwei indifferente Harze: Drakoalban $C_{20}H_{40}O_4$ und Drakoresen $C_{20}H_{44}O_2$. Der Hauptbestandteil ist ein rotes Harz, welches aus mehreren Estern des Drakoresinotannols $C_8H_8O.OH$ besteht.

Resina Guajaci (von *Guajacum off.*) ist ein sehr oxydationsfähiges Harz. Oxydierende Mittel, wie Chromsäure, Eisenchlorid, Ozon, färben es blau. Enthält Guajakharzsäure $C_{20}H_{24}O_4$ und Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$, letztere wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt. Durch trockene Destillation des Harzes entsteht Guajakol $C_8H_8(OCH_3)OH$.

Myrrha (von *Balsamea Myrrha*) ist in Alkohol nur teilweise löslich. Bestandteile sind flüchtiges Oel, zwei Harzsäuren, indifferentes Harz, Gummi $C_6H_{10}O_5$ und Unreinigkeiten.

Die unter dem Namen der Gummiharze bekannten Körper enthalten neben sauren Verbindungen (Harze) noch ätherische Oele, Proteinstoffe, Gummi und undefinierbare Farbstoffe.

Ammoniacum (von *Dorema Ammoniacum*) besteht etwa aus gleichen Teilen Harz und Gummi. Das Harz ist der Salizylsäureester eines Harzalkohols (Resinotannols) $C_{18}H_{20}O_2(OH)$, das Gummi gleicht dem arabischen Gummi. Außerdem sind 0,2–0,4% ätherisches Oel zugegen.

Galbanum (von verschiedenen *Ferula*-Arten) enthält ätherisches Oel (ca. 10%), welches vorwiegend aus Kadinen $C_{15}H_{24}$ neben Terpenen $C_{10}H_{16}$ besteht, ferner Galbarresinotannol $C_6H_{10}O$ und einen Aether des letzteren mit dem Umbelliferon $C_9H_8O_3$, außerdem Gummi.

Asa foetida (von *Ferula Scorodosma*) ist in frischem Zustande weiß, färbt sich an der Luft bald rosarot. Enthält ein ätherlösliches Harz, welches der Ferulasäureester des Asaresinotannols $C_{24}H_{33}O_4.OH$ ist, Gummi, 6–7% eines schwefelhaltigen ätherischen Oeles, dem der Stinkasant seinen Geruch verdankt, kleine Mengen freier Ferulasäure und Spuren Vanillin.

Gutti (von *Garcinia Morella*) gibt mit Wasser eine goldgelbe Emulsion; löst sich in Ammoniakflüssigkeit auf und fällt beim Neutralisieren der Lösung in gelben Flocken aus. Enthält **Gambogiaharz** (Gambogiasäure $C_{30}H_{24}O_4$), Gummi und phenolartige Körper.

Kautschuk ist ein Bestandteil des Milchsaftes vieler Pflanzen. Namentlich liefern verschiedene Mitglieder der Euphorbiaceen diesen wertvollen Stoff. Der an der Luft oder durch künstliche Trocknung erhärtete Milchsaft gelangt als Rohkautschuk in den Handel und ist von bräunlicher Farbe. In reinem Zustande ist er weiß. Alkohol und Aether lösen ihn nur wenig, am besten löst er sich in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Er enthält keinen Sauerstoff. — Beim Erwärmen nimmt er Schwefel auf (Vulkanisieren) und wird dann widerstandsfähiger und fester. Kautschuk mit etwa 60% Schwefelgehalt ist hart wie Horn und heißt Hartgummi oder Ebonit. Hart gewordene Kautschukgegenstände können in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre erweicht werden. Der Kautschuk besteht aus mehreren amorphen Kohlenwasserstoffen der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_n$, welche Kautschin, Isopren und Heven genannt werden.

Guttapercha, der eingetrocknete Milchsaft von *Isonandra Gutta*. In rohem Zustande eine zähe braune Masse. Durch Auflösen in Benzin, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wird sie gereinigt und ist dann weiß. Ist sauerstoffhaltig und dem Kautschuk sehr ähnlich. In der Wärme erweicht sie und kann dann in Formen gepreßt, auch in Platten gewalzt werden. Sie besteht aus den amorphen Kohlenwasserstoffen Gutta (weiß) $(C_{10}H_{16})_n$ und Fluavil (gelb) $(C_{10}H_{16})_n$. Daneben enthält sie das indifferente sauerstoffhaltige Alban $C_{40}H_{64}O_2$. — Eine Auflösung von Guttapercha in Chloroform heißt *Traumaticin*.

Balsame.

Sie bilden den Uebergang von den ätherischen Oelen zu den Harzen und sind Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen.

Balsamum Copaive (von verschiedenen *Copaifera*-Arten) gibt bei der Destillation mit Wasser Terpene; im Rückstande hinterbleibt Kopaivasäure. — In dünnen Schichten ausgebreitet, trocknet der Balsam zu einem glänzenden Lack ein und dient daher zur Darstellung feinerer Lacke.

Balsamum Peruvianum (von *Toluijera Pereira*) enthält als Hauptbestandteil Cinnamein (Benzoessäurebenzylester $C_6H_5CO_2 \cdot C_7H_7$ und Zimtsäurebenzylester $C_6H_5-CH=CH-COOC_6H_5$), ferner Harz, welches ein Ester des Peruresinotannols $C_{18}H_{20}O_5$ mit Zimtsäure und Benzoessäure ist, freie Zimtsäure, kleine Mengen Vanillin, Extraktivstoffe, Wasser. Er löst sich in Alkohol fast vollkommen auf.

Styrax (von *Liquidambar orientale*) ist in Alkohol nur teilweise löslich. Zum pharmazeutischen Gebrauche soll die Handelsware gereinigt werden. Sie wird in Benzol gelöst und die filtrierte Lösung eingedampft. Bestandteile sind: freie Zimtsäure, Zimtalkohol, Styracin (= Zimtsäure-Zimtester), ferner Styrol und Styracinol $C_{16}H_{20}O_2$.

Glykoside (Glukoside).

Unter Glykosiden (Glukosiden) verstehen wir eine Anzahl von im Pflanzenreich weit verbreiteten Substanzen, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Aetzalkalien, auch durch Einwirkung gewisser Fermente (z. B. Emulsin, Myrosin) in Glykosen (Zuckerarten, und zwar meist Traubenzucker) und andere Substanzen zerfallen. Man kann sie daher als ätherartige Verbindungen auffassen, welche aus Zucker und jenen

„anderen Substanzen“ durch Wasserabspaltung entstanden sind. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie bei der Einwirkung von Fermenten nehmen sie wiederum Wasser auf und zerfallen in ihre Komponenten (Hydrolyse genannter Vorgang). Sie sind bisher in fast allen Pflanzen und in allen Pflanzenorganen (Blätter, Rinde, Wurzel, Früchten) gefunden worden. Zu ihrer Gewinnung extrahiert man die Pflanzen mit Wasser, fällt aus der Lösung durch neutrales Bleiacetat die Gerbstoffe und andere Substanzen. Aus der filtrierten Lösung werden dann durch basisches Bleiacetat die Glykoside als unlösliche Bleiverbindungen gefällt, welche man durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

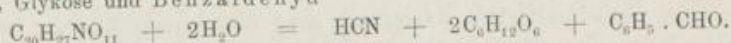
Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$, kommt namentlich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* vor. Es ist von bitterem Geschmack und in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung zeigt schön blaue Fluoreszenz. Es zerfällt in Aeskuletin und Glykose.



Isomer mit Aeskulin ist **Daphnin** (in der Rinde von *Daphne alpina*), welches in **Daphnetin** und Zucker gespalten wird.

Methyläskuletin, $C_9H_8(CH_3)O_4$, ist die sog. Chrysatropasäure, d. i. der Schillerstoff der Belladonna, und identisch mit dem Skopoletin.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen unseres Steinobstes (z. B. Kirschen, Pflaumen, Aprikosen, Pfirsiche), ferner in den Blättern und Früchten des Kirschlorbeers u. a. m. Man gewinnt es durch Ausziehen entölter bitterer Mandeln mit siedendem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung durch Aether als ein weißes Kristallpulver, das leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch Säuren, Alkalien, Fermente wird es gespalten in Blausäure, Glykose und Benzaldehyd

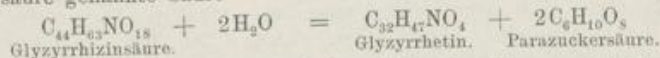


Das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin verliert in der Siedehitze seine fermentativen Eigenschaften; es muß das Mandelpulver daher behufs der Spaltung stets genügend lange Zeit mit kaltem Wasser mazeriert werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, in den Blättern von *Arbutus Uva ursi* enthalten, wird in Glykose und Hydrochinon gespalten.

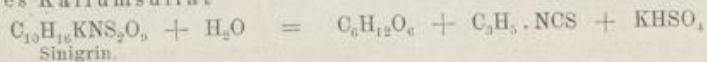


Glyzyrrhizin, $C_{44}H_{63}NO_{18}$, ist in der Süßholzwurzel teils frei, teils an Calcium und Ammoniak gebunden vorhanden und wird als das Ammoniaksalz der Glyzyrrhizinsäure aufgefaßt. Man erhält diese durch Ausfällen des ammoniakalischen Auszuges der Süßholzwurzel mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist ein braunes, süßschmeckendes Pulver, das in kaltem Wasser, in Alkohol und in wäßrigem Ammoniak löslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie in Glyzyrrhetin und eine Parazuckersäure genannte Säure



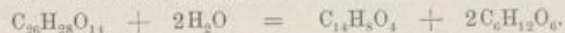
Indikan, $C_{14}H_{17}NO_6$, ist in allen Indigo liefernden Pflanzen enthalten. Bei der Spaltung liefert es neben Zucker verschiedene Körper, von denen der wichtigste das Indigoweiß ist, welches an der Luft bald in Indigoblau übergeht.

Myronsäure, $C_{10}H_{17}NS_2O_9 + H_2O$, ist als Kaliumsalz (= Sinigrin) in dem Samen des schwarzen Senfes enthalten. Es zerfällt in Zucker, Allylsenföel und primäres Kaliumsulfat

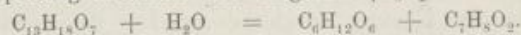


entweder bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder des in den Senfsamen enthaltenen Fermentes „Myrosin“.

Ruberythrinsäure, $C_{20}H_{28}O_{14}$. Ist in der Krappwurzel enthalten und zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Alizarin.



Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in der Rinde vieler Weiden- und Pappelarten vor. Zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Saligenin $C_7H_8O_2$.



Organische Basen, Alkaloide.

Unter organischen Basen verstehen wir Verbindungen basischen Charakters, welche sich vom Ammoniak dadurch ableiten, daß Wasserstoffatome desselben durch organische Reste vertreten sind. Wir haben bereits eine Reihe solcher Verbindungen kennen gelernt, z. B. Methylamin, Trimethylamin, Anilin, Toluidin u. s. w. Sie charakterisieren sich dadurch, daß der basische Charakter des Ammoniaks in diesen Verbindungen erhalten ist; sie liefern ebenso wie das Ammoniak Salze durch einfache Addition zu den Säuren.

Mit dem Namen Alkaloide umfaßt man nun solche organischen Basen, welche in Pflanzen fertig gebildet vorkommen, bzw. aus Vegetabilien durch einfache Operationen gewonnen werden können. Das natürliche Vorkommen der organischen Basen ist also das Kriterium, ob einer solchen Verbindung der Name „Alkaloid“ beigelegt wird oder nicht. — In physiologischer Beziehung sind die Alkaloide sehr wichtige Körper, weil man in ihnen fast ohne Ausnahme die wirksamen Bestandteile derjenigen Pflanzen erkannt hat, aus denen sie gewonnen werden. Und weil es in den meisten Fällen gelingt, sie in reinem Zustande zu gewinnen, so neigt die Therapie immer mehr dazu, statt der unsicher und ungleichmäßig wirkenden Vegetabilien die bezüglichen Alkaloide zu verordnen. — Die aus faulenden tierischen Geweben isolierten Basen, welche gewissen Alkaloiden sehr ähnlich sind, nennt man Ptomaine oder Ptomatine.

Zur Gewinnung der Alkaloide extrahiert man in der Regel die betreffenden Pflanzenteile mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; aus der Lösung, welche die salzsauren oder schwefelsauren Salze der Alkaloide enthält, können die mit Wasserdämpfen flüchtigen nach dem Uebersättigen mit Alkalien (Kalilauge, Kalkhydrat, Pottasche) durch Destillation abgeschieden werden. Zur Gewinnung der nicht flüchtigen fällt man aus der Lösung zunächst die Gerbstoffe, Glykoside, Farbstoffe mit basischem Bleiacetat aus, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei, fällt die Basen mit Alkalien aus und sammelt sie entweder mechanisch (durch Filtrieren) oder durch Ausschütteln mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Aether, Chloroform, Amylalkohol.

Alle Alkaloide geben mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platinchlorid, Kaliumkadmiumjodid, Quecksilberkaliumjodid u. a. sog. „allgemeinen Alkaloidreagentien“ charakteristische Niederschläge, aus denen durch Alkalien die Basen wieder in Freiheit gesetzt

werden. Die freien Alkaloide sind sämtlich nur schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sie schmecken meist stark bitter und bläuen rotes Lackmuspapier. Ihre Salze verhalten sich in Bezug auf Löslichkeit in Wasser etc. sehr verschieden, die sauren weinsauren Salze aller bekannten Alkaloide sind in Alkohol leicht löslich.

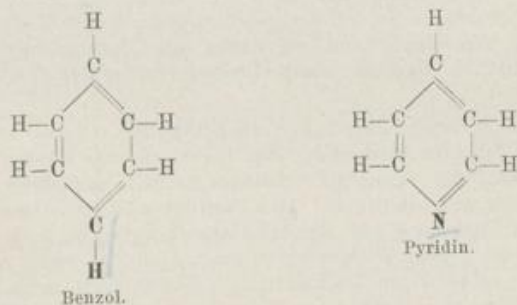
Bezüglich ihrer chemischen Konstitution ist nur bei der Minderzahl der Alkaloide Genaueres bekannt; in vielen Fällen ist nur ihre empirische Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. — Man pflegte sie früher einzuteilen in sauerstofffreie und in sauerstoffhaltige. Erstere sind in der Regel flüchtig und mit Wasserdämpfen flüchtig, letztere meist fest und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Als Muttersubstanzen, von denen sich eine erhebliche Anzahl von Alkaloiden ableiten lassen, sind bis jetzt folgende einfacheren Verbindungen festgestellt:

Pyridin (einschl. Piperidin), Chinolin, Isochinolin, Morpholin, Xanthin. — Bei einer großen Anzahl von Alkaloiden aber ist über ihre nähere Zusammensetzung nichts bekannt.

Pyridin, C_5H_5N , *Pyridinum* entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, ist z. B. ein Bestandteil des Dippelschen Tieröles, aus welchem es auch dargestellt wird. Farblose, leichtbewegliche, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht = 0,980, Siedepunkt $116-117^\circ C$. In reinem Zustande wird es bei Asthma inhaliert, in unreinem Zustande (als sog. Pyridinbasen) zum Denaturieren von Spiritus verwendet.

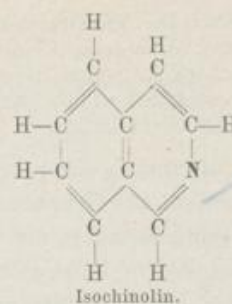
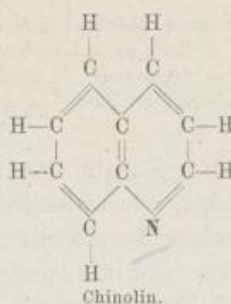
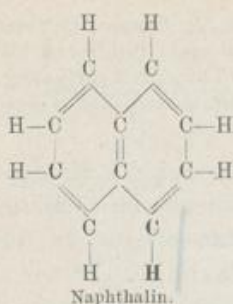
Von seiner Konstitution macht man sich die Vorstellung, daß es Benzol ist, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Von dem Pyridin leiten sich ähnlich wie vom Benzol eine große Anzahl Abkömmlinge ab.

Chinolin, C_9H_7N , *Chinolinum*, ist im Steinkohlenteer und im Dippelschen Tieröl (*Oleum animale aethereum*) enthalten und bildet sich bei der Destillation von Chinin und Cinchonin mit Kalilauge.

Synthetisch ist es erhalten worden durch Destillation eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. Es bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche beim Aufbewahren nachdunkelt. Es siedet bei $238^\circ C$., ist in Wasser fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Chemisch ist es aufzufassen als Naphthalin, in welchem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.



Seinem ganzen Verhalten nach charakterisiert es sich als Base, gibt also mit Säuren Salze. Pharmazeutisch wichtig ist namentlich das weinsaure Salz.

Chinolinum tartaricum wird durch Neutralisieren einer wässrigen Weinsäurelösung mit Chinolin erhalten und kristallisiert in farblosen Kristallen von der Formel $(C_9H_7N)_2 \cdot (C_4H_6O_6)_4$, die schwach nach Bittermandelöl riechen. Es löst sich in etwa 70 Th. kalten Wassers, auch in Alkohol auf; die wässrige Lösung besitzt nicht gerade unangenehmen, pfefferminzähnlichen Geschmack. Wegen ihrer antiseptischen und antipyretischen Eigenschaften finden das Chinolin und seine Salze medizinische Verwendung namentlich zu Pinselungen bei Diphtherie und zu kosmetischen Mundwässern.

Isochinolin, im Steinkohlenteer vorhanden und auch synthetisch dargestellt, ist die Muttersubstanz mancher Alkaloide. Konstitutionsformel siehe oben.

1. Vom Pyridin sich ableitende Alkaloide.

Piperidin, $C_5H_{11}N$, ist in geringer Menge im Pfeffer enthalten und kann in größerer Menge durch Spaltung des im Pfeffer gleichfalls vorkommenden Piperins erhalten werden. Künstlich ist es dargestellt worden durch Reduktion von Pyridin mit naszierendem Wasserstoff und ist daher als Hexahydropyridin aufzufassen: $C_5H_5N + 6H = C_5H_{11}N$. Farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, bei $106^\circ C$. siedend.

Coniin, $C_8H_{17}N$, ist in allen Teilen des Schierlings, *Conium maculatum*, namentlich aber in den Früchten enthalten. Zur Gewinnung werden die zerkleinerten Früchte mit Alkohol, der etwas Schwefelsäure enthält, extrahiert, der Auszug mit Natronlauge versetzt und destilliert. Das Destillat wird mit Oxalsäure neutralisiert und eingeeengt, der Rückstand mit Alkohol-Aether ausgezogen, wobei nur das Coniinoxalat, nicht aber die diesem beigemengten Ammoniaksalze gelöst werden. Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Natronlauge, schüttelt die Base mit Aether aus, destilliert den Aether im Wasserbade ab und rektifiziert das zurückbleibende Coniin im Wasserstoffstrom. Im frischen Zustande bildet es eine schwach gefärbte ölige Flüssigkeit von widerwärtig narkotischem Geruch und höchst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in kaltem Wasser reichlicher als in heißem. Durch Einfluß von Luft und Licht wird es dunkler und verharzt unter Sauerstoffaufnahme. Wie durch die von Ladenburg ausgeführte Synthese bewiesen wurde, ist das Coniin = Propylpiperidin = $C_5H_{10}(C_3H_7)N$.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, ist namentlich in den Samen und in den Blättern von *Nicotiana Tabacum* enthalten (Havannatabak enthält etwa 2%, ordinäre Pflanzersorten bis zu 10%). Die Darstellung erfolgt aus den Tabaksblättern genau wie unter Coniin angegeben ist. — Das Nikotin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, farbloses Oel von widerwärtigem betäubendem Geruch. Unter dem Einfluß von Luft und Licht bräunt es und verdickt es sich bald. Es gehört gleichfalls zu den stärksten Giften. Es ist eine zweisäurige Base. Das salzsaure Salz hat also beispielsweise die Formel $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

Arekolin. In der Arekanuß sind fünf Alkaloide, unter ihnen auch das Arekolin, $C_8H_{17}NO_2$, aufgefunden worden. Zur Darstellung zieht man die Arekanüsse mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt die Auszüge mit Kaliumwismutjodid. Der die Alkaloide enthaltende Niederschlag wird mit Baryumkarbonat und Wasser gekocht, die filtrierte Lösung mit Barythydrat versetzt und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Alkaloid als gelbliches Oel.

Arecolinum hydrobromicum, $C_8H_{15}NO_2 \cdot HBr$, wird durch Neutralisation des Arekolins mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Farblose Nadeln, Schmelzp. 167. In der wäßrigen Lösung erzeugt Jodjodkalium einen braunen Niederschlag.

Pilocarpinum, $C_{11}H_{16}N_2O_2$. Kommt neben Jaborin in den Jaborandiblättern vor. Die Abscheidung der Base aus diesem Material geschieht nach einem komplizierten Verfahren, dessen Beschreibung uns zu weit führen würde.

Pilocarpinum hydrochloricum, $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$, bildet farblose, hygroscopische Nadeln von bitterem Geschmack und schwach saurer Reaktion, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Chloroform und Aether aber fast unlöslich sind. In rauchender Salpetersäure lösen sie sich mit blaßgrünlicher Färbung. Die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt, Natronlauge bringt nur in konzentrierten Lösungen Trübung hervor. (Prüfung auf fremde Alkaloide.)

Atropinum, $C_{17}H_{23}NO_3$. Ist in allen Teilen der Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, enthalten. Zur Darstellung extrahiert man gepulverte Beladonnawurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Kolaturen bis auf Sirupdicke ein. Hierauf setzt man Kaliumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether wiederholt aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt das Atropin als amorphe Masse, die durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten desselben kristallinisch erhalten werden kann. Es bildet weiße bei $115^\circ C$. schmelzende Kristalle, die in etwa 300 Tl. Wasser löslich sind; die Lösung schmeckt rein bitter. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Salzsäure zerfällt das Atropin in Tropasäure und Tropin.



Aus diesen Bestandteilen ist es auch synthetisch dargestellt worden. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzaldehyd oxydiert. Atropin ist optisch inaktiv.

Reaktionen. 1. Erwärmt man ein Körnchen Atropin mit konz. Schwefelsäure, bis die Lösung eben anfängt sich schwach zu bräunen, und fügt nun vorsichtig ein gleiches Vol. Wasser hinzu, so tritt ein hyazinthenartiger Geruch auf. 2. Die Atropinverbindungen wirken schon in großer Verdünnung erweiternd auf die Pupille: am empfindlichsten hiefür ist das Katzenauge. 3. Dampft man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher durch Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge violett wird (*Vitalische* Reaktion).

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_{1/2} \cdot H_2SO_4$, wird durch Eintragen von Atropin in eine erwärmte Mischung von 1 Tl. Schwefelsäure und 3 Tl. Alkohol bis

zur genauen Neutralisation erhalten. Es ist ein weißes kristallinisches Pulver, das sich in gleichen Teilen Wasser oder in 3 Tl. Spiritus zu neutral reagierender Flüssigkeit löst: in Aether oder Chloroform ist es unlöslich (Unterschied von der freien Base).

Prüfung. Erhitzt man 0,01 g im Reagenzglas vorsichtig, bis weiße Nebel zu entweichen beginnen, und darauf unter Zusatz von 1,5 ccm konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so soll sich auf raschen Zusatz von 2 ccm Wasser ein angenehmer, blumenartiger Geruch entwickeln. — Gibt man alsdann in diese Flüssigkeit einen kleinen Kristall von Kaliumpermanganat, so muß Bittermandelölgeruch auftreten (s. oben). — Die wäßrige Lösung werde wohl durch Natronlauge, nicht aber durch Ammoniak getrübt (fremde Alkaloide), Schwefelsäure löse das Salz ohne Färbung; diese Lösung bleibe auch nach Zusatz von Salpetersäure ungefärbt (fremde Alkaloide, fremde organische Substanzen).

Hyoscyaminum, $C_{17}H_{23}NO_3$. Kommt neben Atropin in der Belladonna, im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es ist mit Atropin isomer und verhält sich chemisch ganz so wie dieses. Es unterscheidet sich vom Atropin durch die Eigenschaften des Golddoppelsalzes, ferner dadurch, daß es optisch aktiv und zwar linksdrehend ist (l°). — Im übrigen gibt es die oben für Atropin angegebenen drei Reaktionen. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus oder durch Einwirkung von ätzenden Alkalien geht es in Atropin über.

Scopolaminum, $C_{17}H_{21}NO_4$ (**Hyoscinum**). Kommt neben Hyoscyamin und Atropin im Bilsenkraute und anderen Solaneen vor. Es gibt gleichfalls die Reaktionen, welche oben für Atropin angegeben waren.

Durch Kochen mit Barytwasser wird es in Skopolin und Atropasäure zerlegt:



Scopolaminum hydrobromicum (**Hyoscinum hydrobromicum**), Hyoscinhydrobromid, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3\frac{1}{2}H_2O$, wird durch Neutralisieren von Hyoscin mit Bromwasserstoffsäure erhalten. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und gibt die Vitalische Reaktion; s. bei Atropin.

Homatropinum, $C_{16}H_{21}NO_3$, oder Oxytoluyltropein wird erhalten, indem man Tropin (das Spaltungsprodukt des Atropins) mit Mandelsäure bei Gegenwart von Salzsäure erhitzt.



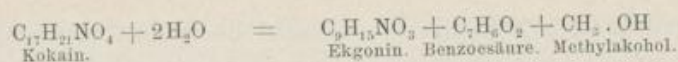
Kristalle, bei etwa 95° C. schmelzend. Das Homatropin gibt die Vitalische Reaktion nicht mehr so deutlich wie Atropin und Hyoscyamin.

Homatropinum hydrobromicum, Homatropinhydrobromid, $C_{16}H_{21}NO_3 \cdot HBr$, wird durch Sättigen von Homatropin mit Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet ein weißes, geruchloses kristallinisches Pulver, welches die Vitalische Reaktion nur vorübergehend gibt; vgl. bei Atropin.

Cocainum, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt in den Kokablättern (von *Erythroxylon Coca* Lam.) natürlich vor.

Zur Darstellung werden die gepulverten Kokablätter, um die Base in Freiheit zu setzen, zunächst mit Sodalösung getränkt, alsdann getrocknet und hierauf mit Petroläther, Benzin oder Petroleum extrahiert. Die Auszüge, welche die freie Kokainbase enthalten, werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die saure Lösung enthält das Kokain als schwefelsaures Salz. Durch Zusatz von Natriumkarbonat wird die freie Kokainbase gefällt und hierauf durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Farblose, prismatische Kristalle. Schmelzp. 98° C. Bitterschmeckend, macht die Zungennerven vorübergehend gefühllos. Wird beim Erhitzen mit Salzsäure gespalten in: Benzoesäure, Methylalkohol und Ekgonin.



Aus diesen Spaltungsprodukten kann es auch wieder aufgebaut werden (sog. synthetisches Kokain). Neben dem Kokain sind in den Kokablättern noch andere Basen enthalten, z. B. flüssige, noch ungenügend bekannte, welche als Hygrin zusammengefaßt werden, ferner feste, welche als Koka-Nebenalkaloide bezeichnet werden und (wie das Isatropykokain) zum Teil stark giftig sind.

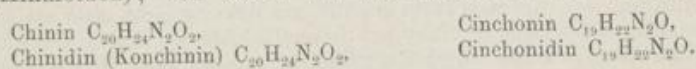
Cocainum hydrochloricum, Kokainhydrochlorid, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$, wird durch Neutralisieren von Kokain mit Salzsäure und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt. Farblose Kristalle, in Wasser und Weingeist leicht löslich; die Lösungen reagieren neutral. In der wäßrigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen weißen, Jodlösung einen braunen, Kalilauge einen weißen Niederschlag (von freiem Kokain), welcher in Weingeist und in Aether leicht löslich ist. Wird Kokainhydrochlorid mit der gleichen Menge Kalomel zusammengerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuern mit verdünntem Weingeist infolge Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Aus der einigermaßen konzentrierten wäßrigen Lösung fällt Kaliumpermanganat violettes Kokainpermanganat (charakteristisch).

Prüfung. Je 0,1 g des Kokainhydrochlorids sollen sich in 1 ccm konz. Schwefelsäure, ebenso in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung lösen. (Gelbe oder rötliche Färbung wird durch nicht näher bekannte Verunreinigungen verursacht.) — Man löse 0,1 g des Salzes in 5 ccm Wasser und füge 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, sowie 5 Tropfen einer Kaliumpermanganatlösung $\frac{1}{1000}$ hinzu. Es darf innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde keine Abnahme der Färbung bemerkbar sein. (Entfärbung würde bei Gegenwart von Nebenalkaloiden der Koka, besonders Cinnamylkokain erfolgen.) — Wird 0,1 g Kokainhydrochlorid mit 1 ccm konz. Schwefelsäure 5 Minuten auf 100° erhitzt, so macht sich auf vorsichtigen Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoesäuremethylester bemerkbar (aus den Spaltungsprodukten des Kokains entstanden). Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Kristalle von Benzoesäure aus, die durch Zusatz von 2 ccm Weingeist wieder gelöst werden. — Auf Zusatz von Chromsäure zur wäßrigen Lösung entsteht ein wieder verschwindender gelber Niederschlag, der sich aber beim Ansäuern mit Salzsäure dauernd ausscheidet (Kokainchromat). — Man löst 0,1 g Kokainhydrochlorid in 100 ccm Wasser, fügt 4 Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, mischt leicht und läßt, ohne zu bewegen oder zu rühren, stehen. Innerhalb einer Stunde sollte eine Trübung nicht entstehen (eine solche würde wahrscheinlich aus dem giftigen und schwerlöslichen Isatropykokain bestehen). — Das Kokainhydrochlorid verliert bei 100° nicht an Gewicht. Es sei also das wasserfreie und nicht das mit 1 Mol H_2O kristallisierende Salz.

2. Vom Chinolin sich ableitende Alkaloide.

Chinaalkaloide.

Die von verschiedenen *Cinchona*-Arten stammenden Chinarinden enthalten außer einem Gerbstoff (Chinagerbsäure) eine Anzahl von Basen (Alkaloiden), von denen die nachstehenden die wichtigsten sind.



Am reichlichsten kommen in allen Chinarinden Chinin und Cinchonin vor, und zwar überwiegt in den früher officinellen braunen Chinarinden (*Cortex Chinac fuscus*) das Cinchonin — sie enthalten etwa 1—1,5 % Cin-

chonin und nur 0,5 % Chinin —, während die gelben und roten Chinarinden (*Cortex Chinae Calisayae* und *succirubrae*) mehr Chinin (ca. 3,5 % Chinin und 0,5—2 % Cinchonin) enthalten. Das gegenwärtig gültige Arzneibuch läßt jede Chinarinde zu, deren Gesamtgehalt an Alkaloiden mindestens 5 % beträgt, gibt aber unter diesen Umständen der von *Cinchona succirubra* stammenden Kulturrinde den Vorzug.

Gewinnung der Chinaalkaloide. Man extrahiert die grobgepulverte Chinarinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser, engt die Auszüge durch Abdampfen ein und setzt Natriumkarbonat im Ueberschuß hinzu, wodurch ein Niederschlag, aus Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin bestehend, erhalten wird. Man löst denselben in schwefelsäurehaltigem Wasser und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Tierkohle ein. Es kristallisiert erst Chininsulfat, dann Cinchoninsulfat heraus; die letzten Mutterlaugen enthalten Chinidinsulfat und Cinchonidinsulfat. — Durch Versetzen derselben mit Natronlauge erhält man einen dunkelgefärbten harzigen Niederschlag, der wesentlich aus Chinidin und Cinchonidin besteht und als Chinioidem in den Handel kommt.

Chininum, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Die freie Base wird aus den Lösungen der Chininsalze durch Ammoniak, Natriumkarbonat, Kalilauge abgeschieden und bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das in Wasser nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Es schmilzt bei $120^{\circ} C.$, schmeckt stark bitter; seine wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Es ist eine zweisäurige Base und gibt sowohl mit 1 Aequivalent als auch mit 2 Aequivalenten von Säuren Salze.

Reaktionen. 1. Fügt man zur Lösung eines Chininsalzes starkes Chlorwasser und hierauf Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochinreaktion, von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig). 2. Löst man ein Chininsalz in Chlorwasser und fügt hierauf geringe Mengen Ferrocyankalium und Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so entsteht eine tiefrote Färbung, welche durch Säuren wieder verschwindet.

Chininum hydrochloricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl + 2H_2O$, eigentlich ein basisches Salz, wird entweder durch Umsetzung von Chininsulfat mit Baryumchlorid oder durch Auflösen von Chinin in Salzsäure erhalten. Es bildet weiße, weiche Kristallnadeln, welche mit 3 Th. Spiritus oder 34 Th. Wasser neutrale Lösungen geben. Dieselben zeigen, auch auf Zusatz freier Säuren, keine Fluoreszenz, dagegen geben sie die Thalleiochinreaktion und nach dem Verdünnen durch Wasser mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Chlorsilber.

Prüfung. Bei $100^{\circ} C.$ getrocknet verliere es nicht mehr als 9% Wasser (die Theorie verlangt 9,08%). — 2 g des Salzes werden in einem erwärmten Mörser in 20 ccm Wasser von $60^{\circ} C.$ gelöst; diese Lösung werde mit 1 g unverwittertem, zerriebenen Natrium sulfuricum gleichmäßig durchgearbeitet. Nach dem Erkalten lasse man $\frac{1}{2}$ Stunde bei $15^{\circ} C.$ stehen, dann presse man durch ein Stück trockene Leinwand von 100 qcm und filtriere die Kolatur. 5 ccm des Filtrates müssen, in der unter Chinin sulfuricum beschriebenen Form geprüft, zur Klärung nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbrauchen (Prüfung auf Nebenalkaloide, namentlich Cinchonidin). — Die 1%ige Lösung werde durch Baryumnitrat nur schwach (Schwefelsäure), durch verdünnte Schwefelsäure gar nicht getrübt (Barytsalze). — Beim Befeuhten mit Salpetersäure färbe es sich nicht rot (Morphin, Brucin). — Mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chlorwasser durchschüttelt, färbe es sich innerhalb fünf Minuten nicht tiefgelb (fremde Alkaloide, namentlich Morphin).

Chin
schwefelsäure gew
Geschmack
sind. Vor
Lösung is
parat) un
Fluoreszen
aber mit
chloricum

Prüf
wichtiges a
schon dur
Bein
gefärbt w
nische St
Mischung
mung auf
bleiben.

Erkalten
Chininsul
Probierro
unter hä
setze ma
2 Stunde
großes S
Filterper
Filtrates
von $15^{\circ} C$
nicht me
ungehöri
Sie beru
löslich a
viel größ
aus ihre
Ammonia
forderlich

Ch
Chininsu
Es ist ei
mit 11
Lösungen
nicht me
salze zei

Ch
welches
betragen

Ch
durch F
liches P

Ch
der Ch
moniak
wasche

Chininum sulfuricum, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8H_2O$, eigentlich basisch schwefelsaures Chinin, wird durch Neutralisation von Chinin mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es bildet weiche, seidenglänzende, weiße Kristallnadeln von bitterem Geschmack, die in 6 Tl. siedendem Spiritus oder in 25 Tl. siedendem Wasser löslich sind. Von kaltem Wasser sind etwa 800 Tl. zur Lösung erforderlich. Die wäßrige Lösung ist neutral oder wenigstens nicht sauer (Unterschied von dem folgenden Präparat) und zeigt nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure bläuliche Fluoreszenz. Sie zeigt die Thalleiochinreaktion und gibt mit Baryumnitrat, nicht aber mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag (Unterschied von Chininum hydrochloricum).

Prüfung. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. soll das Salz höchstens 15% seines Gewichtes an Wasser verlieren (die Theorie verlangt 16,18%, indessen wird das Salz schon durch Verwittern an der Luft meist viel wasserärmer).

Beim Befeuchten mit Schwefelsäure oder Salpetersäure soll das Chininsulfat nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, wie Morphin, Brucin, Strychnin, ferner organische Stoffe, z. B. Zucker). — 1 g des Chininsulfates muß sich in 7 ccm einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol unter kurzer Erwärmung auf $40-50^\circ C$. klar lösen; die Lösung soll auch nach dem Erkalten völlig klar bleiben. (Ungelöst würden hierbei bleiben Zucker, unorganische Salze; nach dem Erkalten würden sich ausscheiden Chinidinsulfat, Cinchoninsulfat.) — 2 g Chininsulfat, welches bei $40-50^\circ C$. völlig verwittert ist, übergieße man in einem Probierrohre mit 20 ccm destilliertem Wasser und stelle das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter häufigem Umschütteln in ein auf $60-65^\circ C$. erwärmtes Wasserbad. Hierauf setze man das Probierrohr in Wasser von $15^\circ C$. und lasse es, unter häufigem Schütteln, 2 Stunden lang darin stehen. Alsdann presse man die Masse durch ein ca. 100 qcm großes Stück Leinwand (Taschentuch) und filtriere die Kolatur durch ein aus bestem Filtrierpapier gefertigtes Filter von 7 cm Durchmesser, bringe 5 ccm des $15^\circ C$. zeigenden Filtrates in ein trockenes Probierröhrchen und mische allmählich Ammoniakflüssigkeit von $15^\circ C$. hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Hierzu sollen nicht mehr als 4 ccm Ammoniakflüssigkeit verbraucht werden. Die Prüfung soll einen ungehörig hohen Gehalt an Nebenalkaloiden, besonders Cinchonidin, nachweisen. Sie beruht auf folgenden Tatsachen: Chininsulfat ist in Wasser sehr viel schwieriger löslich als die Sulfate der sog. Nebenalkaloide. Von den letzteren gehen daher sehr viel größere Mengen in Lösung, welche zur Wiederauflösung der durch Ammoniak aus ihren Lösungen ausgeschiedenen freien Basen auch sehr viel größere Mengen Ammoniak erfordern. Bei reinem Chininsulfat beträgt die zur Wiederauflösung erforderliche Menge Ammoniakflüssigkeit = 3,5 ccm. (Kernersche Probe.)

Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$, entsteht, wenn man Chininsulfat unter Zusatz von Schwefelsäure in Wasser löst und kristallisieren läßt. Es ist eigentlich das neutrale Salz. Es bildet weiße, glänzende, bittere Prismen, welche mit 11 Tl. Wasser oder 32 Tl. Spiritus bläulich fluoreszierende, sauer reagierende Lösungen geben. Es schmilzt bei etwa $80^\circ C$. Durch Trocknen bei $100^\circ C$. darf es nicht mehr als 23% Wasser verlieren (die Theorie verlangt 22,99%). Wie alle Chininsalze zeige es die Thalleiochinreaktion. Ist nicht mehr offiziell.

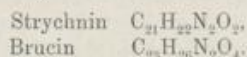
Chininum ferro-citricum, ist ein Gemenge von Ferrocitrat mit Chinincitrat, welches geringe Mengen von Ferricitrat enthält. Der Gehalt an Chinincitrat soll 13% betragen, was etwa 10% Chinin entspricht.

Chininum tannicum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_{14}H_{10}O_5$, Gerbsaures Chinin, wird durch Fällen einer Lösung von Chininsulfat mit einer Tanninlösung erhalten. Gelbliches Pulver, welches etwa 30% Chinin enthält.

Chinioidinum. Aus den Mutterlaugen, welche bei Gewinnung der Chinaalkaloide übrig bleiben, wird durch Natriumkarbonat oder Ammoniak ein dunkel gefärbter Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser umgeschmolzen und meist in Stangenform als Chini-

oidinum (oder amorphes Chinin) in den Handel kommt. Dasselbe ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener amorpher Basen, die sich wahrscheinlich aus den kristallisierenden Alkaloiden im Verlaufe der Fabrikation erst bilden. Angeblich besteht das Chinioidin aus amorphem Chinin, amorphem Chinidin, Chinizin, Cinchonidin, gemengt mit unbekanntem Farbstoffen. Es bildet dunkelbraune, harzartige, leichtzerbrechliche Massen von glänzendem, muscheligen Bruch und bitterem Geschmack. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich dagegen leicht in angesäuertem Wasser, in Spiritus und in Chloroform.

Strychnosalkaloide.



Diese beiden Alkaloide kommen in den Samen und in anderen Teilen verschiedener Strychnosarten, namentlich in den Brechnüssen (von *Strychnos nux vomica*) und in den Ignatiushohnen (von *Strychnos Ignatii*) vor.

Zur Darstellung extrahiert man gepulverte Brechnüsse mit heißem 50%igem Alkohol, fällt aus der Lösung die Farbstoffe durch Bleiacetat, hierauf den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff und scheidet die Basen durch Magnesia ab. Aus dem entstandenen Niederschlage wird durch kalten Alkohol Brucin, durch heißen Alkohol Strychnin ausgezogen.

Strychninum, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kristallisiert in farblosen Prismen, schmeckt intensiv bitter und ist in Wasser, absolutem Alkohol und Aether nahezu unlöslich. In wässrigem Alkohol und in Chloroform ist es löslich. Mit 1 Aequivalent der Säuren bildet es neutrale Salze.

Reaktionen. 1. Löst man ein Körnchen Strychnin in stark verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas Kaliumdichromatlösung hinzu, so entsteht ein Niederschlag von gelbem Strychninchromat. Bringt man dieses nach Absaugen der Mutterlauge durch Filtrierpapier in konz. Schwefelsäure, so entstehen schön violette Farbenringe. 2. In Strychninsalzlösungen entsteht auf Zusatz von Sulfocyankalium (Rhodankalium) ein Niederschlag von sehr schön kristallisiertem Sulfocyanstrychnin. 3. Verreibt man ein Körnchen Ceroxyduloxyd mit konz. Schwefelsäure und fügt eine Spur Strychnin oder ein Salz desselben in Substanz hinzu, so entsteht schön blaue Färbung.

Strychninum nitricum, $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HNO_3$, wird durch Auflösen von Strychnin in verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es bildet farblose Kristallnadeln von stark bitterem Geschmack und löst sich in 90 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, ferner ist es in 70 Th. kaltem oder 5 Th. siedendem Spiritus löslich. Wird ein Körnchen dieses Salzes in siedende Salzsäure eingeworfen, so färbt es diese andauernd rot.

Prüfung. Mit Salpetersäure angerieben darf es sich wohl gelb, nicht aber rot färben (Brucin, Morphin). Desgleichen darf es durch konz. Schwefelsäure nicht gefärbt werden (fremde Alkaloide, Zucker). — Aus einer konzentrierten wässrigen

sauren Strychninitratlösung fällt Kaliumchromat rotgelbes chromsaurer Strychnin, welches auf Zusatz von konz. Schwefelsäure violett gefärbt wird (s. oben).

Man beachte, daß das zum Vertilgen von Ungeziefer angebotene sog. Strychnin(nitrat) zum größten Teil aus „Brucin“ besteht. Die Fabrikanten suchen auf diese Weise das abfallende Brucin zu verwerten.

Brucinum, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose Prismen oder Tafeln, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol aber leicht löslich. Durch konz. Salpetersäure wird es rot gefärbt. Es wird namentlich in der Trinkwasseranalyse zum Nachweis der Salpetersäure benützt:

Man löst ein Körnchen Brucin in konz. reiner Schwefelsäure und setzt dieser Lösung tropfenweise das zu untersuchende Wasser zu. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht schon bei den ersten Tropfen Rotfärbung.

Das zum Vertilgen von Ungeziefer angebotene Brucin ist häufig stark strychninhaltig.

3. Vom Isochinolin sich ableitende Alkaloide.

Opiumalkaloide.

Das Opium, der eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält eine ganze Musterkarte von Alkaloiden. Nachstehend angeführte sind bisher mit Sicherheit in demselben erkannt und isoliert worden: Morphin, Kodein, Narkotin, Thebain, Narcein, Papaverin, Kryptopin, Laudanin, Laudanosin, Pseudomorphin, Porphyroxin, Hydrokotarnin, Lanthopin, Kodamin, Protopin, Opianin, Rhöadin, Metamorphin. Dieselben sind im Opium teils in freiem Zustande, zum größten Teile jedoch an Mekonsäure und geringe Mengen an Schwefelsäure gebunden vorhanden.

Das wichtigste dieser Alkaloide ist das Morphin, es ist auch in größter Menge vorhanden. Gutes Opium enthält 10—20% Morphin. — Ebenfalls in reichlicher Menge kommt das Narkotin vor, dessen Gehalt bis auf 10% steigen kann. Die Menge der übrigen Basen dagegen beträgt für jede einzelne von ihnen noch nicht 1%. Es sollen hier nur in Betracht gezogen werden Morphin, Kodein und Narkotin.

Gewinnung der Basen. Man zieht grob gepulvertes Opium mit warmem Wasser aus und schlägt durch Zusatz von Calciumchloridlösung die Mekonsäure als unlösliches Calciumsalz nieder. Das Filtrat wird durch Eindampfen eingeengt, wobei sich zunächst die salzsauren Salze des Morphins und Kodeins ausscheiden. Man löst dieselben in Wasser und setzt Ammoniak hinzu, wodurch nur Morphin gefällt wird, während Kodein in Lösung bleibt. — Durch Versetzen der von den salzsauren Salzen des Morphins und Kodeins abfiltrierten Mutterlauge mit Ammoniak wird Narkotin gefällt, während Narcein in Lösung bleibt.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$, kristallisiert in kleinen, glänzenden, farblosen Prismen, welche sich in 1000 Tl. kaltem oder 400 Tl. siedendem

Wasser, sowie in 30—40 Tl. Alkohol, auch in heißem Amylalkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es schwer löslich. Es löst sich dagegen in ätzenden Alkalien, auch in flüchtigen Oelen; in Ammoniak ist es nur schwer löslich.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Morphin eine ein-säurige Base, es liefert also den Ammoniaksalzen analog zusammengesetzte Salze. Gleichzeitig aber ist es, wie aus der Löslichkeit in ätzenden Alkalien hervorgeht, eine Art Phenol. Ferner ist es charakterisiert durch ein bedeutendes Reduktionsvermögen; es reduziert Ferricyankalium zu Ferrocyanalium, Silbersalze zu metallischem Silber u. s. w. Auf diese Eigenschaft des Morphins sind eine Anzahl von Reaktionen gegründet.

Reaktionen. 1. Durch konz. Salpetersäure wird es erst blutrot, dann gelb gefärbt. 2. In konz. Schwefelsäure löst es sich farblos auf; wird diese Lösung aber kurze Zeit auf 100° C. erhitzt und nach dem Erkalten mit einem Tropfen Salpetersäure oder Natriumhypochlorit versetzt, so färbt sie sich violett, allmählich rot. 3. Eine Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid hat bräunliche Farbe. Auf Zusatz von Morphin oder dessen Salzen entsteht in derselben ein blauer Niederschlag, Berliner Blau, indem das Ferricyankalium zu Ferrocyanalium reduziert wird. 4. Reibt man Morphin mit etwas konz. Schwefelsäure an und streut Wismutsubnitrat darauf, so erfolgt Abscheidung von schwarzem metallischen Wismut. 5. Wird ein Gemisch von 1 Tl. Morphin mit 4 Tl. Zucker in konz. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich die Mischung rot; durch Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Rotfärbung verstärkt.

Morphinum aceticum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_3O_2 + H_2O$, wird durch Auflösen von Morphin in Essigsäure und Kristallisierenlassen der Lösung als ein gelbliches Kristallpulver gewonnen. Dieses Salz ist sehr wenig beständig, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäure abgibt und in schwerlösliches basisches Acetat übergeht. Das Arzneibuch schreibt daher vor, daß an Stelle dieses Präparates stets das beständigere salzsaure Morphin dispensiert werden soll, wenn *Morphinum aceticum* zu subkutanen Einspritzungen verordnet wird.

Morphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$. Durch Auflösen von Morphin in verdünnter Salzsäure und Einengen der filtrierten Lösung zu gewinnen. — Es bildet weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle und kommt im Handel meist in Form von würfelförmigen, aus mikroskopischen Kristallen bestehenden Stücken vor. Es löst sich in 25 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur; die Lösung schmeckt stark bitter und reagiert neutral. Ebenso löst es sich in 50 Tl. Spiritus.

Prüfung. Bei 100° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verliere es nicht mehr als 14,5% Wasser. (Die 3 Mol. Kristallwasser entsprechen 14,4%.) Die wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Kaliumkarbonat sofort weiße Kristalle abscheiden. Auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit entstehe ein Niederschlag von Morphin, der sich weder in einem Ueberschuß von Ammoniak, noch in Aether leicht löst, mit Leichtigkeit dagegen wieder gelöst wird von Natronlauge oder Kalkwasser (s. oben). — Wird die Lösung in Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlasse der Aether beim Verdunsten, keinen wägbaren Rückstand (Narkotin, welches in Natronlauge nicht löslich ist). Beim Befeuchten mit Salpetersäure wird das Salz rot. — Reibt man es mit konz. Schwefelsäure an und streut Wismutsubnitrat darauf, so erfolgt unter Braunfärbung Reduktion des letzteren zu metallischem Wismut. — So oft essigsaures Morphin zu

subkutan
Morphin

Mo
sation vo
losen Na
Spiritus i
100° C. b
entsprech

Sal
abs

und
Bei
sche
Um
neig

weiß
In A
feuch
Auf
von
Gefä
nitra
sich
schei

mit

wass
Morp
C₁₇H
nur
stalle
ist es
In A
Wass
10 g
beim
tiefbl

Wird
mit A
Weingeis

subkutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensieren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Durch Austrocknen bei $100^\circ C$. bis zu konstantem Gewicht verliert es nicht mehr als 19% Wasser (der Formel entsprechend).

Sal
abs

und
Bei
sche
Um
neig

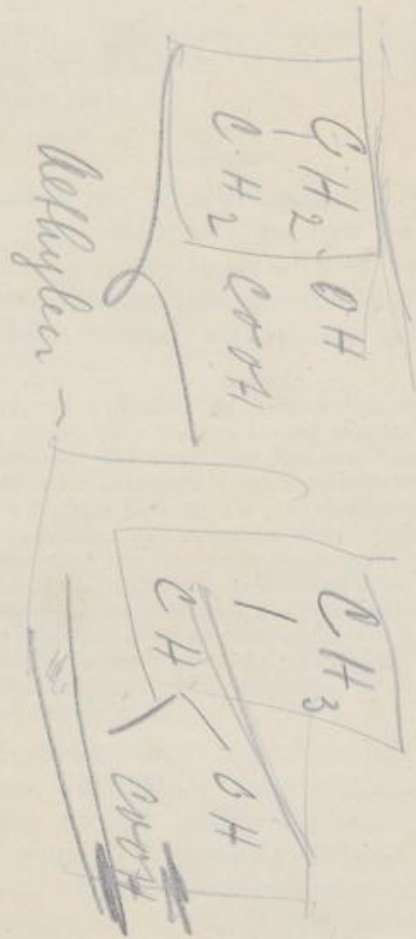
weiß
In A
feuch
Auf
von
Gefä
nitra
sich
schei

mit

wass
Morph
 $C_{17}H$
nur
stalle
ist es
In A
Wass
10 g
beim
tiefbl

Wird
mit A

Wird mit A... Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid



konz.
asser-

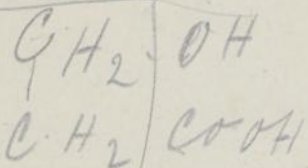
trium
aus.
säure
durch
Base

grau-
neutral.
) Bei
hme!).
schuf
senen
silber-
zelche
h ab-

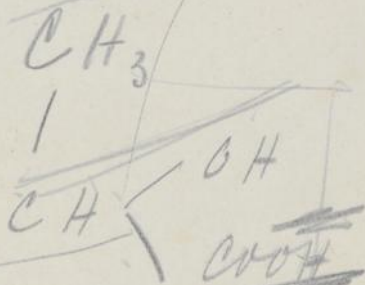
liches

ther
aus
rmel
lich,
Kri-
ren
in).
e in
1 in
nmt
orid

I₂O.
ung



Aethylen

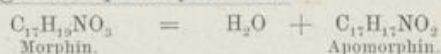




subkutanen Einspritzungen verordnet werden sollte, ist an dessen Stelle das salzsaure Morphin zu dispensieren und zu berechnen.

Morphinum sulfuricum, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 5 H_2O$, wird durch Neutralisation von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich in 14,5 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur. Auch in Spiritus ist es löslich. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. Durch Austrocknen bei $100^\circ C.$ bis zu konstantem Gewicht verliert es nicht mehr als 12% Wasser (der Formel entsprechen 11,8%).

Apomorphinum, $C_{17}H_{17}NO_2$. Erhitzt man Morphin mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf $150^\circ C.$, so tritt unter Wasserabspaltung Bildung von Apomorphin ein.



Man übersättigt den Röhreninhalt mit doppeltkohlensaurem Natrium und schüttelt hierauf mit Aether oder Chloroform die freie Base aus. Beim Versetzen der ätherischen oder Chloroformlösung mit konz. Salzsäure scheidet sich das salzsaure Apomorphin unlöslich aus und kann durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Die freie Base neigt sehr zur Zersetzung.

Apomorphinum hydrochloricum, $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$. Ein weißes oder grauweißes, trockenes kristallinisches Pulver. Die wäßrige Lösung reagiert neutral. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. (Die freie Base löst sich darin.) Bei feuchter Luft dem Licht ausgesetzt, färbt es sich bald grün (durch Sauerstoffaufnahme!). Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt es blutrote Färbung an. In einem Ueberschuß von Natronlauge löst es sich auf; diese Lösung aber nimmt im nicht verschlossenen Gefäß bald purpurrote, schließlich schwarze Farbe an (durch Oxydation). — Silbernitratlösung wird durch dieses Salz zu Metall reduziert. — Die freie Base, welche sich durch Zusatz von Natriumbikarbonat zu den Lösungen der Salze unlöslich abscheidet, färbt sich an der Luft durch Sauerstoffaufnahme rasch grün.

Die wäßrige Lösung sei farblos oder nur schwach grünlich; ein Präparat, welches mit 100 Tl. Wasser eine smaragdgrüne Lösung gibt, ist zu verwerfen.

Die Aufbewahrung geschehe geschützt vor Licht.

Codeinum, $C_{18}H_{21}NO_3$, Methilmorphin, kristallisiert aus Aether wasserfrei; aus heißem Wasser mit 1 Mol. H_2O . Kann synthetisch aus Morphin und Jodmethyl erhalten werden. Daher ist seine Formel $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$. — In Spiritus, Aether, Chloroform ist es leicht löslich, nur wenig aber in Petroleumbenzin. In der Wärme verwittern die Kristalle; das wasserfreie Kodein schmilzt bei $155^\circ C.$ In verdünnten Säuren ist es leicht löslich, in Aetzkalilauge nur wenig (Unterschied vom Morphin). In Ammoniakflüssigkeit löst es sich etwa im gleichen Verhältnis wie in Wasser auf. (Abweichend vom Morphin.) 0,01 g Kodein lösen sich in 10 g konz. Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe nimmt beim gelinden Erwärmen auf Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid tiefblaue Färbung an.

Codeinum phosphoricum, Kodeinphosphat, $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot H_3PO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Wird durch Sättigung von Kodein mit Phosphorsäure und Fällung der konz. Lösung mit Alkohol erhalten. Enthält etwa 7% Kristallwasser. Leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Erzeugt in einer Mischung von Ferricyankalium und Ferrichlorid

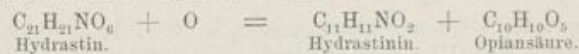
nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit blauen Niederschlag (Unterschied von Morphin).

Narcotinum, $C_{22}H_{23}NO_7$, kristallisiert in farblosen Prismen. In Wasser, Ammoniak oder Kalilauge ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe auf. Die Lösung wird beim Erwärmen erst blutrot, dann violett.

Hydrastisalkaloide.

Das Hydrastisrhizom (von *Hydrastis canadensis*) enthält unter anderen Bestandteilen drei Alkaloide: Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot 6H_2O$, Kanadin, $C_{20}H_{21}NO_4$, und Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$. Von dem letzteren, dem Hydrastin, leitet sich ein Spaltungsprodukt, das Hydrastinin, ab. Dieses ist in Form des salzsauren Salzes vom Arzneibuch aufgenommen worden.

Hydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_2$. Zur Darstellung werden 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht und 25 ccm Wasser so lange bei 50–60° erwärmt, bis Ammoniak in der Flüssigkeit keine Fällung mehr erzeugt. Das Hydrastin wird hierdurch in Hydrastinin und Opiansäure gespalten.



Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Opiansäure in Kristallen aus, durch Uebersättigen des Filtrats mit Kalilauge wird das Hydrastinin gefällt.

Hydrastininum hydrochloricum, $C_{11}H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Wird durch Neutralisation von Hydrastinin mit Salzsäure dargestellt.

Schwachgelbliche, bitterschmeckende Kristalle, in Wasser mit bläulicher Fluoreszenz löslich. Schmelzp. gegen 210°.

Die 5%ige Lösung wird durch Ammoniak nicht getrübt (s. oben), dagegen durch Kalilauge unter Abscheidung der freien Base gefällt. Kaliumdichromat oder Platinchlorid fällen das Chromat bzw. Platindoppelsalz als gelbe Niederschläge, die in heißem Wasser löslich sind, beim Erkalten wieder auskristallisieren.

Bromwasser erzeugt in der wäßrigen Lösung einen gelben Niederschlag, der in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit löslich ist.

Alkaloide unbekannter Konstitution.

Physostigmin, $C_{15}H_{21}N_3O_2$, **Eserin**, kommt in den Kalabarbohnen (von *Physostigma venenosum*) vor. Zur Darstellung wird das frisch bereitete alkoholische Extrakt der zerkleinerten Samen mit Natriumbikarbonat und Aether behandelt. Die ätherische Flüssigkeit wird verdampft, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, alsdann mit Natriumbikarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die freie Base als harzige, zähe Masse. Die Salze des Physostigmins zersetzen sich ungemein leicht unter Rotfärbung, namentlich durch den Einfluß des Lichtes, besonders leicht auch, wenn ätzende oder kohlen-saure Alkalien auf sie einwirken. Am beständigsten erweist sich noch die salizylsaure Verbindung. Im Gegensatz zum Atropin wirkt diese Base stark verengernd auf die Pupille.

Physostigminum salicylicum, $C_{15}H_{21}N_3O_2 \cdot C_7H_5O_3$, erhält man durch Neutralisierung des amorphen Physostigmins mit Salizylsäure in wässriger Lösung und Abdunsten des Wassers über Schwefelsäure. Es kommt als Pulver oder in Kristallen im Handel vor; letztere Sorte ist vorzuziehen. Es löst sich in 85 Tl. Wasser oder in 12 Tl. Weingeist und hält sich in trockenem Zustande recht gut. Wässrige Lösungen jedoch nehmen unter Zersetzung sehr bald schon im zerstreuten Licht eine rötliche Färbung (unter Bildung von Rubreserin) an.

Prüfung. Die wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett (Salizylsäurereaktion), durch Jodlösung wird sie getrübt. — In konz. Schwefelsäure löst sich das Salz anfänglich farblos, die Lösung wird aber sehr bald gelb. Löst man ein kleines Kriställchen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit, so erhält man eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen einen blauen oder blaugrauen Rückstand gibt, welcher in Weingeist mit blauer Farbe löslich ist. Diese weingeistige Lösung wird beim Uebersättigen mit Essigsäure rot und zeigt starke Fluoreszenz. Der obige Verdampfungsrückstand löst sich in wenig Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche beim Verdünnen mit Weingeist in Rot übergeht, aber wieder grün wird, wenn der Weingeist verdunstet (Identitätsreaktion). Es ist vor Licht geschützt aufzubewahren!

Physostigminum sulfuricum ($C_{15}H_{21}N_3O_2$), H_2SO_4 . An feuchter Luft zerfließliches Salz, dem vorigen sonst durchaus ähnlich. Die wässrige Lösung wird durch Baryumchlorid weiß gefällt, gibt aber mit Eisenchlorid keine Violettfärbung.

Veratrinum. Kommt in der Nieswurz (von *Veratrum album*) und im Sabadill-samen (von *Veratrum Sabadilla*) vor. Zur Darstellung wird grob gepulverter Sabadill-samen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht und die filtrierten Kolaturen nach dem Einengen mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, nochmals mit Ammoniak gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag getrocknet. — Es bildet ein lockeres weißes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, scharfen, aber nicht bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rotes Lackmuspapier langsam bläut. Es löst sich in 4 Tl. Spiritus und in 2 Tl. Chloroform; etwas weniger löslich ist es in Aether. Diese Lösungen zeigen stark alkalische Reaktion. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gibt es Lösungen von stark bitterem und kratzendem Geschmack. In konzentrierter siedender Salzsäure löst es sich mit roter Farbe. Mit 100 Tl. konz. Schwefelsäure zusammengerieben, gibt es eine grünlichgelb fluoreszierende Lösung, die bald kirschrote Farbe annimmt. — Breitet man eine Lösung von Veratrin in konz. Schwefelsäure zu einer dünnen Schicht (auf einem Porzellanteller) aus und streut Zuckerpulver auf dieselbe, so entsteht ein Farbenspiel, das aus Gelb in Grün, schließlich in Blau übergeht; nach einer Stunde etwa ist die Färbung verschwunden.

Veratrin charakterisiert sich außer den angegebenen Reaktionen noch dadurch, daß es selbst in geringen Mengen die Schleimhäute stark reizt, z. B. heftiges Niesen erregt. Daher Vorsicht!

Das officinelle Präparat besteht aus mehreren Basen; daher ist hier absichtlich keine Formel angeführt.

Alkaloidbestimmung in Extrakten.

Das „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ schreibt für eine Anzahl starkwirkender Extrakte Bestimmungen des Alkaloidgehaltes vor. Diese Bestimmungen lassen sich auf folgende Typen zurückführen.

1. Maßanalytische Bestimmungen. Man löst 2 g Extrakt in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, gibt 50 g Aether und 20 g Chloroform hinzu, schüttelt um, fügt 10 cem Natriumkarbonatlösung (1 = 3) hinzu und schüttelt während einer Stunde häufig um. Durch das Natriumkarbonat werden die vorhandenen Alkaloide aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt und gehen in die alkoholisch-ätherisch-chloroformige Lösung über, während Natriumkarbonat nicht gelöst wird. Man filtriert die

alkoholisch-ätherisch-chloroformige Schicht durch ein trocknes Filter, wägt 50 g (= $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) in ein Kölbchen und destilliert etwa 25 g ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter und spült das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm Aether nach, welchen man gleichfalls zu der Flüssigkeit im Scheidetrichter gibt. Man hat jetzt in dem Scheidetrichter eine Lösung der freien Alkaloide, welche $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge der vorhandenen Alkaloide (oder 1,33 g Extrakt) entspricht. Man gibt jetzt eine bestimmte Menge (aber einen Ueberschuß) einer titrierten Salzsäure von bekanntem Gehalt (z. B. $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ normaler Salzsäure) hinzu und schüttelt kräftig um. Man läßt absetzen, filtriert die saure, wäßrige Schicht durch ein mit Wasser genäßtes Filterchen, schüttelt die ätherisch-chloroformige Schicht dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, welches man gleichfalls durch das Filter laufen läßt, wäscht letzteres mit Wasser nach und bringt die Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf etwa 100 ccm. Die Alkaloide sind nun in der wäßrigen Lösung als salzsaure Salze vorhanden, außerdem ist ein Teil der Salzsäure im freien Zustande zugegen. Um die Menge der im Ueberschuß vorhandenen freien Salzsäure festzustellen, bringt man auf die saure Flüssigkeit säurefreien Aether in ca. 1 cm hoher Schicht, ferner 5 Tropfen Jodeosinlösung und schüttelt um. Da das freie Jodeosin in Aether löslicher ist als in Wasser, so geht es in den Aether über und färbt diesen gelb. Man läßt nun unter Umschütteln so lange eine entsprechende titrierte Kali- oder Natronlauge zufließen, bis die überschüssig vorhandene Salzsäure neutralisiert ist. Sobald eine Spur Alkali im Ueberschuß zugegen ist, entsteht das Alkalisalz des Jodeosins. Dieses ist rot gefärbt und in Wasser löslicher als in Aether. Die Aetherschicht wird also farblos, während die wäßrige Schicht rot gefärbt wird. — Man erfährt also, wieviel Salzsäure durch die vorhandenen Alkaloide gebunden worden ist und kann hiernach einen Schluß auf die Menge der vorhandenen Alkaloide ziehen.

In dieser Weise wird die Bestimmung ausgeführt bei: *Extractum Belladonnae*, *E. Chinae aquosum* und *spirituosum*, *E. Hyoscyami*, *E. Strychni*. Doch wird bei den beiden Chinaextrakten an Stelle des Jodeosins als Indikator Hämatoxylin angewendet.

2. Gewichtsanalytisch. a) *Extractum Hydrastis fluidum*. Man dampft 15 g des Extraktes bis auf etwa 5 g ein, löst den Rückstand in etwa 10 ccm Wasser, fügt 10 g Petroleumbenzin, 50 g Aether und 5 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und schüttelt während einer Stunde häufig um. Die Alkaloide (Berberin und Hydrastin) gehen in die Aether-Petrolbenzinlösung. Von dieser klaren Lösung filtriert man 50 g (= $\frac{5}{6}$ der Gesamtmenge) ab. Diese schüttelt man mit 10 ccm einer 5%igen Salzsäure. Man trennt die saure Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters, wäscht die Aetherschicht zweimal mit je 5 ccm Wasser, welche man der Hauptmenge der sauren Flüssigkeit zufügt. Man übersättigt letztere mit Ammoniakflüssigkeit, fügt 50 g Aether hinzu, schüttelt während 1 Stunde häufig um und filtriert 40 g der klaren Aetherschicht in ein gewogenes trockenes Kölbchen. Man destilliert den Aether ab und trocknet die hinterbleibenden Alkaloide bei 100° C. Ihre Menge soll mindestens 0,2 g betragen. Die zweimalige Ausschüttlung erfolgt, um die Alkaloide möglichst rein zu erhalten. — Die 40 g Aetherschicht entsprechen $\frac{4}{5}$ des gesamten zweiten Auszuges. Die gefundene Alkaloidmenge ist also zunächst um den $\frac{1}{4}$ Teil zu erhöhen. Hat man also 0,2 g gewogen, so würde der gesamte zweite Auszug tatsächlich 0,25 g enthalten haben. Da aber von dem ersten Auszuge nur $\frac{5}{6}$ verarbeitet wurden, so ist diese Menge um den $\frac{1}{6}$ Teil zu erhöhen. Der gesamte erste Auszug würde also 0,3 g Alkaloide enthalten haben. Da diese Menge mindestens in 15 g des Extraktes enthalten sein soll, so berechnet sich für dieses ein Minimalgehalt $15 : 0,3 = 100 : x$ von 2% Alkaloiden.

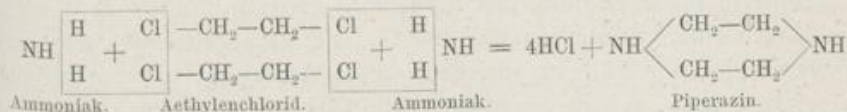
b) *Extractum Opii*. Man löst 3 g Opiumextrakt in 40 g Wasser und fügt 2 g Natriumsalicylatlösung (1 = 2) hinzu. Es fällt jetzt Narkotinsalicylat mit Unreinigkeiten aus, dieser Zusatz erfolgt lediglich im Interesse der Reinigung der Lösung. Man filtriert durch ein trockenes Filter und bringt 30 g des Filtrates (= $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge) in ein gewogenes Kölbchen. Dieses Filtrat versetzt man (um das vorhandene Narkotin in Lösung zu halten) mit 10 g Aether, sowie mit 5 g einer 1,7%igen Ammoniakflüssigkeit und schüttelt um. Nach 24stündigem Stehen ist das Morphin

auskristallisiert, während das Narkotin im Aether gelöst bleibt. Man bringt die Aetherschicht auf ein glattes Filter, schwenkt die Flüssigkeit im Kölbchen nochmals mit 10 g Aether (um das Narkotin völlig zu entfernen), bringt auch diese Aetherschicht und nach deren Ablaufen auch die wäßrige Schicht auf das Filter. Kölbchen und Filtrierinhalt spült man dreimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser nach. Man hat nun Morphinkristalle im Kölbchen und auf dem Filter und kann nach dem Trocknen deren Gewicht feststellen. Oder man löst die Kristalle in überschüssiger titrierter Salzsäure und bestimmt wie oben angegeben die Menge Salzsäure, welche durch die Kristalle gebunden worden ist.

Künstliche Basen.

Der Umstand, daß die Alkaloide meist nur in geringen Mengen aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können, daß ferner die Kultur vieler Alkaloide liefernden Pflanzen an gewisse örtliche und andere Bedingungen geknüpft ist, daß endlich Naturkräfte, deren Wirkungen nicht abzuwenden sind, bisweilen den Ertrag erheblich reduzieren, hat dazu geführt, daß die Chemiker, namentlich in den letzten Jahren, sich mit der Frage beschäftigten, ob die Alkaloide nicht synthetisch, d. h. künstlich herzustellen seien. Der Erfolg, welchen man seinerzeit mit der Herstellung künstlicher Farbstoffe gehabt hatte, ließ diese Hoffnung als eine keineswegs unberechtigte erscheinen. Wenn sich dieselbe nun bisher noch nicht in dem gewünschten Maße erfüllt hat, so ist doch schon heut mit Bestimmtheit vorauszusehen, daß die künstliche Herstellung aller natürlich vorkommenden Basen gelingen muß und nur noch eine Frage der Zeit ist, deren Lösung vielleicht schneller erfolgen wird, als es vorläufig den Anschein hat. Denn die bisherigen Versuche sind keineswegs fruchtlos geblieben; hat man vorläufig auch noch nicht gelernt, Chinin, Morphin künstlich herzustellen, so ist doch bereits die künstliche Darstellung des Coniins, des Kokains, des Atropins gelungen, auch ist man zu bisher unbekanntem Verbindungen gelangt, welche gewissen Alkaloiden (z. B. Chinin) ungemein nahe stehen und wie diese außerordentlich wertvolle Eigenschaften besitzen. Im Nachstehenden sollen nur die zur Zeit medizinisch wichtigeren Basen dieser Art behandelt werden.

Piperazin ($C_4H_{10}NH_2$), Piperazidin, fälschlich auch „Spermin“ genannt. Wird im Prinzip durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid erhalten.

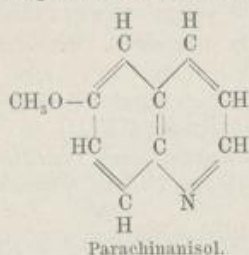


Farblose, stark hygroskopische Kristalle, bei 104—107° C. schmelzend. In Wasser leicht löslich zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Pikrinsäure gibt einen gelben, Kaliumwismutjodid einen scharlachroten Niederschlag.

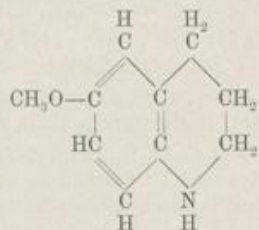
Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum. Antipyrensalyzolat, Salipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_7H_6O_2$. Zur Darstellung schmilzt man 42,3 Tl. Salizylsäure mit 57,7 Tl. Antipyrin und kristallisiert die nach dem Erkalten starre Masse aus Alkohol um.

Thallinum, $C_9H_{10}N(OCH_3)$, Tetrahydroparachinanisol.

Zur Darstellung wird ein Gemenge von Paranitroanisol $C_6H_4(NO_2)O \cdot CH_3$ und Paraamidoanisol $C_6H_4(NH_2) \cdot OCH_3$ mit Glyzerin und Schwefelsäure erhitzt. Es bildet sich Parachinanisol, welches durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff in Tetrahydroparachinanisol verwandelt wird.



Parachinanisol.



Tetrahydroparachinanisol.

Die freie Thallinbase bildet farblose, bei $42^\circ C$. schmelzende Kristalle. Charakteristisch für das Thallin ist die Grünfärbung, welche seine Lösungen durch Einwirkung von Eisenchlorid erfahren. Der Name „Thallin“ ist von $\theta\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = grüner Zweig abgeleitet.

Thallinum sulfuricum, Thallinsulfat $(C_{10}H_{17}NO)_2 \cdot H_2SO_4$. Wird durch Sättigen von Thallin mit Schwefelsäure dargestellt. Gelblichweißes, kristallinisches Pulver, in 7 Tl. kaltem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. In ihr erzeugt Kalilauge eine milchige Trübung (von freier Thallinbase), welche durch Schütteln mit Aether verschwindet. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung Grünfärbung. In konz. Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung. Diese Lösung wird durch etwas Salpetersäure sofort tiefrot, nach einiger Zeit gelbrot gefärbt. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Bitterstoffe, Körper unbekannter Konstitution.

Unter diesen Namen werden einige dem Tier- und Pflanzenreiche entstammende Substanzen zusammengefaßt, welche besonders ihrer medizinischen Verwendung wegen wichtig sind, von denen in chemischer Hinsicht aber wenig mehr als ihre empirischen Formeln bekannt sind.

Aloin, Aloebitter, ist in den *Aloe*-Arten enthalten und kann aus denselben durch Ausziehen mit Wasser oder mit Alkohol gewonnen werden. Die verschiedenen Aloesorten liefern Aloine von verschiedener Zusammensetzung, z. B. Barbaloin $C_{16}H_{16}O_7 + 3H_2O$, Sokaloin $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$, Nataloin $C_{30}H_{40}O_{13}$. Gelbe Kristalle von sehr bitterem Geschmack, in den Aloe-Extrakten enthalten.

Kantheridin, $C_{10}H_{12}O_4$, wird durch Extraktion von Spanischen Fliegen mit Aether oder Chloroform erhalten; es kristallisiert in feinen weißen Blättchen und ist in heißem Alkohol und in Aether ziemlich löslich. Auf die Haut gebracht zeigt es stark blasenziehende Eigenschaften. Mit ätzenden Alkalien gibt es lösliche Salze; aus den Lösungen wird stärkere Säuren wieder Kantheridin gefällt. Das Kaliumsalz $C_{10}H_{14}K_2O_6 + 2H_2O$ wurde subkutan gegen Tuberkulose empfohlen.

Digitalin. Nach *Kiliani* = $(C_5H_8O_2)_x$. Ist in den Digitalisarten enthalten und als der wichtigste Bestandteil derselben anzusehen. — Die Zusammensetzung der ver-

schiedenen Digitalispräparate ist je nach der Darstellungsweise sehr verschieden, der Arzt hat deshalb stets anzugeben, welches Präparat er eigentlich meint.

Digitalinum verum-Kiliani. Das Präparat obiger Formel; es ist ein Glykosid und wird durch Salzsäure gespalten in Digitaligenin, Digitalose und Glykose. Es ist sehr stark giftig.

Digitalinum purum Germanicum. Ist ein Gemenge von wirksamen und wirkungslosen Digitalisbestandteilen von wechselnder Zusammensetzung. Es ist im Verhältnis zu den anderen Präparaten das weniger giftige.

Digitalinum amorphum Gallicum. Ist ebenfalls ein Gemenge von verschiedenen Digitalisbestandteilen, aber giftiger als das vorgenannte deutsche Präparat.

Digitalinum crystallisatum Gallicum (Nativelle). Ist identisch mit Digitoxin. Sehr stark giftig.

Digitoxin, $C_{34}H_{54}O_{11}$. Es ist ein Glykosid, welches durch Salzsäure gespalten wird in 1 Mol. Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ und 2 Mol. Digitoxose $C_6H_{12}O_4$.

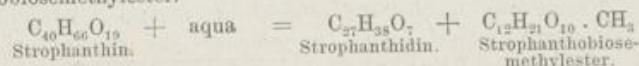
Pikrotoxin, $C_{30}H_{54}O_{13}$, wird durch Auskochen der Kokkelskörner (von *Menispermum Cocculus*) mit Alkohol erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, schmeckt intensiv bitter und besitzt stark giftige Eigenschaften.

Das Pikrotoxin gilt nicht mehr als ein einheitlicher Körper, sondern als eine Verbindung etwa gleicher Teile Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{16}O_7$. In diese beiden Verbindungen kann es schon durch Auskochen mit Benzol zerlegt werden.

Quassiin, $C_{32}H_{42}O_{10}$. Im Quassiaholz enthalten. Feine, perlmutterglänzende, bei $210^\circ C$. schmelzende Nadeln, schwerlöslich in Wasser, sehr intensiv bitter schmeckend. Es ist fraglich, ob dieses Quassiin eine einheitliche Substanz ist.

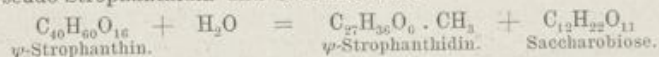
Strophanthin. In den verschiedenen Strophanthusarten sind anscheinend verschiedene wirksame Stoffe enthalten.

1. **Strophanthin (wahres).** Vorzugsweise in den *Kombé*-Samen. $C_{40}H_{60}O_{19}$. Schmelzp. 167° . Wird durch verdünnte Salzsäure gespalten in Strophanthinidin und Strophanthobiosemethylester.



Das wahre Strophanthin färbt sich mit konz. Schwefelsäure grün.

2. **Pseudo-Strophanthin, $C_{40}H_{60}O_{19}$.** Ist namentlich in den Samen von *Strophanthus hispidus* enthalten. Schmelzp. 179° . Zerfällt durch stark verdünnte Salzsäure in Pseudo-Strophanthinidin und Saccharobiose.



Das Pseudo-Strophanthin färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot.

Eiweißstoffe.

Unter Eiweißstoffen, Proteinsubstanzen oder Albuminaten verstehen wir eine Anzahl stickstoffhaltiger Körper, welche in allen Teilen des tierischen und pflanzlichen Organismus enthalten sind. Sie werden ausschließlich von Pflanzen gebildet und erfahren im tierischen Organismus nur gewisse Umwandlungen. Durch den Namen „Proteinsubstanzen“ wollte man ausdrücken, daß ein und derselbe Stoff in so mannigfaltigen Gestalten wie einst *Proteus* auftreten könne. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist noch keineswegs aufgeklärt, ja es hat sogar von den bisher aufgestellten empirischen Formeln noch keine allgemeine Annahme ge-

funden. Dagegen liegen über ihre prozentische Zusammensetzung einigermaßen übereinstimmende Angaben vor. Die nachstehende Zusammenstellung gibt ein ungefähres Bild ihrer Zusammensetzung:

Kohlenstoff	53,5%	Sauerstoff	22,4%
Wasserstoff	7,0 „	Schwefel	1,6 „
Stickstoff	15,5 „		

Demnach also enthalten alle Eiweißsubstanzen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sie alle als Spaltungsprodukte Ammoniak, Asparaginsäure und zahlreiche andere Verbindungen.

Die Eiweißstoffe scheinen sämtlich in zwei Modifikationen, einer löslichen und einer nicht löslichen, vorzukommen. In löslicher Form sind sie in den Pflanzen- und Tiersäften enthalten und können aus diesen durch Verdunsten unterhalb 50° C. gewonnen werden. Die löslichen Modifikationen gehen bisweilen freiwillig in die unlöslichen über, oder können durch Erhitzen, durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten in diese übergeführt werden. Dieser Vorgang wird Koagulieren genannt. Ihre wäßrige Lösung wird durch Alkohol, starke Mineralsäuren — mit Ausnahme von Ortho- und Pyrophosphorsäure —, durch Gerbsäure und viele Metallsalze gefällt (daher ist Eiweiß bei Vergiftungen mit Metallsalzen in der Regel ein vortreffliches Gegenmittel). In Alkalien, ebenso in konz. Essigsäure lösen sich die Eiweißstoffe auf; durch konz. Salpetersäure werden sie unter Bildung von Xanthoproteinsäure gelb gefärbt. Durch Pepsin, Pankreatin, Papain und ähnliche Fermente werden alle Eiweißstoffe in lösliche Peptone umgewandelt.

In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, faulen sie sehr leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen gasförmigen Produkten.

Nach der älteren Anschauung wurden sie eingeteilt in Albumine, Kaseine und Fibrine; der Uebersichtlichkeit wegen soll diese Klassifikation beibehalten werden.

Albumine. Eigentliche Eiweißarten. Dieselben gerinnen beim Erhitzen auf 60—70° C.

Eieralbumin ist neben Wasser, Fett, Traubenzucker und Salzen zu etwa 12% im Eiweiß der Vogeleier enthalten. Durch Eintrocknen bei nicht über 50° C. erhält man es in durchscheinenden gelblichen Massen, welche in Wasser aufquellen und schließlich in Lösung gehen. Die Lösungen gerinnen beim Erhitzen auf 60—70° C. Alkalien verhindern das Gerinnen, Säuren befördern es. Abgesehen von der Verwertung als Nahrungsmittel findet das Eiweiß auch technisch vielfach Verwendung. So z. B. in der Druckerei zum Fixieren der Farben, ferner als Klebmittel zum Vergolden des Holzes, endlich zum Klären trüber Flüssigkeiten.

Blutalbumin oder Serumalbumin ist in fast allen tierischen Flüssigkeiten enthalten und wird am vorteilhaftesten aus dem Blutserum gewonnen. Es ist dem vorigen sehr ähnlich und unterscheidet sich auch chemisch nur wenig von ihm. Technisch macht es Eieralbumin seiner größeren Billigkeit wegen erfolgreiche Konkurrenz.

Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften enthalten und koaguliert beim Aufkochen derselben. Es ist in der Regel die Ursache der schnellen Veränderungen von Pflanzensäften. In reinem Zustande wurde es noch nicht erhalten. — Hierhin gehören die schon früher erwähnten Körper: Emulsin und Myrosin.

Kaseine oder Käsestoffe; sie gerinnen nicht beim bloßen Erhitzen, wohl aber bei Einwirkung von Säuren oder von Lab.

Kasein oder tierischer Käsestoff ist in der Milch aller Säugetiere enthalten. Die Lösungen desselben gerinnen nicht beim Erhitzen, doch bildet sich an der Oberfläche derselben eine unlösliche Haut (Milchhaut); durch Alkohol, Säuren (auch Kohlensäure) und Lab wird das Kasein aus der Milch gefällt. In trockenem Zustande ist es eine spröde, gelbliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Lösungen phosphorsaurer, borsaurer, kohlensaurer und ätzender Alkalien aber löslich ist.

Milch ist eine Auflösung von Kasein, Eiweiß, Milchzucker und unorganischen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fetttropfen suspendiert sind. Kuhmilch besteht durchschnittlich aus etwa 4% Kasein, 3,4% Butterfett, 4% Milchzucker, 0,6% Salzen und 88% Wasser. Durch Einwirkung von Säuren oder Lab wird das Kasein unlöslich abgeschieden und reißt die Hauptmenge des Fettes mit sich. Die vom Käse (Kasein + Fett) abkolierte Flüssigkeit — die Molken — ist im wesentlichen eine wässrige Lösung der anorganischen Salze und des Milchzuckers. Derselbe Prozeß geht auch bei der freiwilligen Säuerung der Milch vor sich; in diesem Falle bewirkt die gebildete Milchsäure das Gerinnen des Kaseins.

Legumin oder Pflanzenkäsestoff ist namentlich in den Samen der Leguminosen enthalten und wird aus den wässrigen Auszügen derselben durch Essigsäure gefällt. Es ist dem Kasein sehr ähnlich und wird wie dieses durch Lab aus seinen Lösungen ausgeschieden.

Fibrine oder Faserstoffarten sind in löslichem Zustande noch nicht erhalten worden.

Blutfibrin. Im Blut sind in gelöstem Zustande zwei Eiweißkörper enthalten, die man als fibrinoplastische und fibrinogene Substanz unterscheidet. Beide vereinigen sich beim Austritt des Blutes aus dem Organismus zu Fibrin. Man gewinnt Fibrin, indem man frisch gesammeltes Blut mit Ruten peitscht und das sich fadenartig abscheidende Fibrin mit Wasser bis zum Verschwinden der roten Farbe wäscht. Es ist eine grauweiße, in feuchtem Zustande zähe, in trockenem Zustande harte, spröde Masse. In Wasser ist es unlöslich. In Kochsalzlösung und in Salpeterlösung quillt es stark auf.

Pflanzenfibrin oder Kleber ist in den Getreidearten enthalten. Zur Gewinnung rührt man Mehl (am besten Weizenmehl) zu einem steifen Teige an, bindet diesen in ein leinenes Tuch ein und wäscht ihn durch anhaltendes Kneten in Wasser aus. Dadurch werden Stärke und lösliche Eiweißstoffe entfernt, während der Kleber als gelblichgraue, zähe, klebende Masse zurückbleibt. Wahrscheinlich ist auch der Kleber nicht fertig gebildet in den Getreidearten vorhanden, sondern bildet sich erst ähnlich dem Blutfibrin bei der Behandlung derselben mit Wasser.

Hornstoff, Keratin, steht den Eiweißsubstanzen sehr nahe und ist die Grundlage des Horngewebes (Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, Fischbein, Schildpatt etc.) der höheren Tiere. Seine Zusammensetzung ist annähernd die gleiche wie diejenige der Eiweißstoffe. Insbesondere enthält der Hornstoff auch Stickstoff und Schwefel.

Keratinum. Zur Darstellung werden geschabte Federspulen zunächst entfettet, dann mit Pepsin und Salzsäure behandelt, um alles darin Lösliche (Verdaubare) zu entfernen und hierauf in Eisessig oder Ammoniakflüssigkeit gelöst. Anwendung zu keratinirten Pillen. Der Keratinüberzug wird nicht durch den sauren Magensaft, sondern erst durch den alkalischen Darmsaft gelöst.

Leimsubstanzen.

Verschiedene Teile des tierischen Körpers, z. B. die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, die Knochenknorpel, die mittleren Partien der Haut (Felle) geben beim anhaltenden Kochen mit Wasser an dieses einen in Wasser löslichen und beim Erkalten zu einer gallertigen Masse erstarrenden Körper, den Leim, ab. Von den ähnlich zusammengesetzten Eiweißstoffen unterscheidet sich derselbe durch seine Löslichkeit in heißem Wasser und dadurch, daß er von Säuren nicht gefällt wird. Ueber seine chemische Zusammensetzung ist nur so viel bekannt, daß er aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und geringen Mengen Schwefel besteht. Man unterscheidet im allgemeinen zwei Hauptarten, nämlich Knochenleim und Knorpelleim.

Knochenleim oder Glutin. Knochen werden durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfettet und hierauf mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die Knochenerde (kohlen-saurer und phosphorsaurer Kalk) gelöst; dem Rückstand wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser der Leim entzogen. Die nach dem Erkalten der Leimlösung resultierende Gallerte wird in flache Stücke geschnitten, welche auf aus Bindfaden gefertigten Netzen getrocknet werden.

Besonders sorgfältig dargestellter Knochenleim kommt in farblosen, geruch- und geschmacklosen, durchsichtigen Tafeln unter dem Namen Gelatine in den Handel. Die besten Gelatinesorten, im Handel als Grénétine bezeichnet, werden aus Kalbsfüßen und den Häuten junger Tiere bereitet. Die technischen Leimsorten bekommen der Haltbarkeit wegen in der Regel Zusätze von Zinksulfat und Alaun.

Die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinieren, verliert der Leim durch einen Zusatz von Salpetersäure oder Essigsäure. So behandelte Leimlösungen kommen als flüssiger Leim im Handel vor. Der Knochenleim geht mit Gerbsäure und mit Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen ein, durch Alaun und Bleizucker wird er nicht gefällt.

Knorpelleim oder Chondrin wird aus den verschiedenen Knorpelteilen durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Technisch steht er dem Knochenleim gleich. Er unterscheidet sich von diesem aber dadurch, daß seine wäßrige Lösung durch Alaun und Bleizucker, nicht aber durch Quecksilberchlorid gefällt wird.

Nicht organisierte Fermente.

Bei der Gärung hatten wir als Fermente eine Anzahl meist organisierter Körper (Pilzformen) kennen gelernt, welche namentlich auf die Zuckerarten, bezw. Kohlenhydrate gärungserregend einwirken. Außer den dort besprochenen organisierten Fermenten erübrigt es noch, einige nicht organisierte Körper mit fermentativen Eigenschaften (Enzyme) kennen zu lernen, und zwar verstehen wir unter fermentativer Wirkung nicht nur die Verwandlung von Stärke in Zucker, sondern auch die der Eiweißkörper in Peptone.

Diastase, Amylase. Das in keimender Gerste enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Das Optimum der Wirkung liegt bei 70° C. Zur Darstellung bereitet man zunächst einen Malzauszug mit Wasser von 30° C. und vermischt denselben nach dem Filtrieren mit dem doppelten Volumen Alkohol. Der sich ausscheidende Niederschlag ist Rohdiastase. Diese kann durch wiederholtes

Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und schließlich bei 40° C. getrocknet werden. Therapeutische Anwendung als „Malzextrakt mit Diastase“. Der Diastase nahe verwandt ist

Ptyalin (Speicheldiastase). Das im Speichel enthaltene Enzym, welches Stärke in Dextrin und Maltose überführt. Gilt als nicht ganz identisch mit Diastase, da das Wirkungsoptimum bei 40° C. liegt. Es ist für die Verdauung von Bedeutung!

Maltase (Glukase). In der Bierhefe enthaltenes Enzym, welches Maltose in Dextrose spaltet. Die Maltose ist nicht direkt vergärbar; die Gärung tritt erst ein, nachdem die Maltose durch das „Maltase“ genannte Enzym der Hefe in Dextrose übergeführt ist.

Zymase (nach Buchner). Das in der Hefe enthaltene Enzym, welches Dextrose in Alkohol und Kohlensäure spaltet, also der Träger der alkoholischen Gärung. Zur Darstellung wird Bierhefe unter Zusatz von Quarzpulver mittels besonderer Maschinen sehr fein gemahlen. Der erhaltene Brei wird mittels hydraulischer Pressen ausgepresst. Der so erhaltene Preßsaft enthält die Zymase. Um Hefezellen zu entfernen, wird dieser Preßsaft durch Chamberlandfilter filtriert und hierdurch keimfrei gemacht. Vergl. S. 407. Wird dieser Saft zu Traubenzuckerlösung zugesetzt, so tritt alsbald alkoholische Gärung ein.

Lipase. Das im Pankreassaft enthaltene Enzym, welches die Fähigkeit hat, Fette und Öle in Fettsäuren und Glycerin zu spalten (siehe S. 382). Um eine Lösung einer solchen Lipase zu erhalten, zieht man gekeimte Rizinussamen mit 5%iger Kochsalzlösung aus. Eine ähnliche Lipase findet sich auch im Pinselschimmel (*Penicillium glaucum*).

Pepsin ist ein im Magensaft der Warmblüter enthaltenes und von den Labdrüsen abgesondertes Ferment. Die Darstellung geschieht fabrikmässig nach verschiedenen Verfahren; als beste Sorte gilt die vom Schwein und Kalb gewonnene. Der Magensaft wird mechanisch durch Abkratzen der Magenwandung gesammelt und dann verschiedenen Reinigungsverfahren unterworfen. Die medizinische Verwendung des Pepsins beruht darauf, daß es Eiweißstoffe in lösliche Peptone umzuwandeln (zu verdauen) vermag. Doch geschieht dies nur bei Anwesenheit von freier Säure, am besten Salzsäure, in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit wirkt es nicht verdauend. In den Handel gelangt das Pepsin meist mit Dextrin, Milchzucker u. a. Stoffen vermischt. Als 100%iges bezeichnet man ein Pepsin, welches unter Beihilfe von Salzsäure im Stande ist, das 100fache seines Gewichtes an gekochtem Eiweiß aufzulösen.

Prüfung. Ein feines, fast weißes und fast geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser nicht klar löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung klarer. — Von einem Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerkleinerten Eiweißes werden mit 100 ccm Wasser von 50° C. und 10 Tropfen Salzsäure gemischt und hierauf 0,1 g Pepsin zugefügt. Wird das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln 1 Stunde bei 45° C. stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige weißgelbliche Häutchen gelöst sein. Da hier 1 g Pepsin = 100 g Eiweiß lösen soll, so ist ein sog. 100%iges Pepsin verlangt.

Pankreatin wird aus dem Inhalt der Bauchspeicheldrüse (Pankreasdrüse) gewonnen und kommt in fester und flüssiger Form im Handel vor. Es hat die Fähigkeit, in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit Eiweißkörper zu lösen (peptonisieren), ferner soll es Stärke in Zucker umwandeln und Fette emulgieren. Daß im Pankreatin enthaltene eiweißverdauende Ferment führt in reinerem Zustande den Namen Trypsin.

Papain ist im Saft von *Carica Papaya* (Cucurbitaceen) enthalten. Zur Darstellung wird der frische, kollierte Saft im Vakuum eingengt und mit Alkohol gemischt. Der entstehende Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und bei niedriger Temperatur getrocknet. Es ist ein amorphes

weißes
Flüssig
Pinsel
des Pap

E
dalin
hitzen

M
Kalium

weißes Pulver, welches die Fähigkeit hat, Eiweiß in saurer, neutraler oder alkalischer Flüssigkeit zu lösen (verdauen, peptonisieren). Die Anwendung dieser Substanz zu Pinselungen bei Diphtherie bezweckt die Lösung der Beläge. Die wäßrige Lösung des Papains ist leicht zersetzlich.

Emulsin, in den Samen der Mandeln enthalten, hat die Fähigkeit, das Amygdalin in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl (Benzaldehyd) zu spalten. Durch Erhitzen über 70° C. verliert es seine Wirkung.

Myrosin, im Samen des schwarzen Senfes enthalten, spaltet das myronsaure Kalium in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat.

Qualitative Analyse.

Die chemische Analyse ist ein spezieller Zweig der angewandten Chemie. Ihr Ziel ist die Zerlegung zusammengesetzter Körper und die Ermittlung der einfacheren Bestandteile derselben. Wird bei der Analyse nur auf die Art der Bestandteile Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative; geschieht jedoch die Ermittlung der Bestandteile einer Substanz zugleich auch mit Rücksicht auf deren Vorhandensein nach Maß oder Gewicht, so ist die Analyse eine quantitative. Vorläufig soll in den Kreis unserer Betrachtung nur die qualitative Analyse gezogen werden. —

Die Ausführung der qualitativen Analyse geschieht im allgemeinen in der Weise, daß man den zu untersuchenden Körper mit in ihrer Wirkung bekannten Stoffen (den Reagentien, s. S. 27) zusammenbringt und aus den dabei auftretenden, deutlich wahrnehmbaren Veränderungen (Reaktionen) auf das Vorhandensein, oder aus dem Ausbleiben solcher Veränderungen auf die Abwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schließt. — Es ist nach dem Gesagten ganz selbstverständlich, daß Analysen nur dann mit Erfolg werden ausgeführt werden können, wenn sich der Untersuchende eine genaue Kenntnis der Reagentien nach ihren Eigenschaften und ihren Wirkungen verschafft hat. Hierzu genügt nicht etwa eine bloße theoretische Kenntnis der einschlägigen Reaktionen, es ist vielmehr absolut erforderlich, daß jeder Analysierende sämtliche Reaktionen vorher praktisch selbst angestellt hat. Nicht in allen Fällen nämlich tritt eine Reaktion, welche für einen Körper angegeben ist, mit absoluter Sicherheit ein; sehr oft ist es nötig, eine ganze Reihe von Vorbedingungen zu schaffen, durch welche erst der Eintritt der Reaktion ermöglicht ist. Diese genaue Kenntnis der näheren Umstände, unter welchen eine Reaktion stattfindet, läßt sich nur durch praktische Uebung erreichen; aus diesem Grunde ist dem vorliegenden Abschnitte die Besprechung der allgemeinen Chemie vorangestellt. Am Schlusse jedes einzelnen der vorbesprochenen Elemente sind die für dieses und seine wichtigsten Verbindungen charakteristischen Reaktionen angegeben; des Lernenden unumgäng-

liche Pflicht ist es, diese Reaktionen wiederholt anzustellen, ihre Bedingungen zu ermitteln und die gemachten Erfahrungen im Gedächtnis festzuhalten. Einige Beispiele werden das oben Gesagte zweckmäßig erläutern. — Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Antimonlösungen rotes Schwefelantimon; es ist jedoch damit nicht gesagt, daß beim Ausbleiben dieses Niederschlages die Abwesenheit von Antimonverbindungen bewiesen wäre. Der geübte Chemiker weiß, daß das Schwefelantimon in starker Salzsäure löslich ist, daß also bei Anwesenheit von viel Salzsäure ein solcher Niederschlag überhaupt nicht entstehen kann. Er wird daher bei Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten auf Antimonverbindungen die Hauptmenge der Säure vorher entweder durch Verdampfen verjagen, oder durch Neutralisieren mit Alkali unschädlich machen. — Kalium- oder Natriumhydroxyd fallen aus Zinksalzlösungen weißes Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$; da sich jedoch dieser Niederschlag in einem Ueberschuß des Kalium- oder Natriumhydroxydes auflöst, so könnte trotz Anwesenheit einer Zinkverbindung die Flüssigkeit klar bleiben, wenn man auf einmal eine bedeutende Menge dieser Alkalien zusetzte. Der Analytiker muß sich daher bewußt sein, daß er in diesem Falle das Reagens mit Vorsicht zuzusetzen hat. — Weinsäure gibt mit Kaliumsalzen einen weißen Niederschlag von saurem Kaliumtartrat. Indessen ist zur Bildung dieser Verbindung das Vorhandensein eines Ueberschusses von Weinsäure erforderlich, da das neutrale Kaliumtartrat zu den leicht löslichen Substanzen gehört. Analoge Verhältnisse lassen sich fast bei allen Reaktionen beobachten.

Bei einer Analyse kann es sich entweder bloß darum handeln, die Anwesenheit oder Abwesenheit eines bestimmten Körpers zu erweisen, oder aber festzustellen, welche Zusammensetzung eine beliebige Substanz hat. Der erstere, einfachere Fall wird sich meist erledigen lassen, indem man die für den betreffenden Körper angegebenen Reaktionen anstellt. Ist beispielsweise festzustellen, ob Natriumsulfat Chloride enthält, so wird ein auf Zusatz von Silbernitrat entstehender weißer, in Salpetersäure unlöslicher, in Ammoniak aber löslicher Niederschlag uns in einfachster Weise darüber Aufschluß geben. Viel verwickelter gestaltet sich die Sache aber, wenn man eine Substanz von unbekannter Zusammensetzung auf ihre einzelnen Bestandteile zu prüfen hat. Es würde außerordentlich mühevoll sein, in roher, empirischer Weise Reaktionen auf die möglichen Bestandteile anzustellen, auch würde dies Verfahren nicht das gewünschte Resultat geben, da in vielen Fällen eine Reaktion die andere verdeckt. Unter diesen Umständen läßt sich das gesteckte Ziel nur durch eine auf wissenschaftlicher Grundlage basierende, streng geregelte Untersuchung erreichen, welche es sich zur Aufgabe macht, sämtliche Bestandteile eines Körpers mit unzweideutiger Gewißheit zu ermitteln und dabei möglichst keinen zu übersehen. Wäre der Anfänger einer solchen Aufgabe gegenüber sich selbst überlassen, so würde er sehr bald zu der Er-

kenntnis kommen, daß diese eine ungemein schwierige und nur bei der genauesten Kenntnis der Eigenschaften der in Frage kommenden Elemente und ihrer Verbindungen zu lösen ist. Durch die Arbeit eines Jahrhunderts ist sie jedoch wesentlich erleichtert worden, indem Forschung und Praxis ihre Erfahrungen zu Wegweisern vereinigt haben, an deren Hand sich das Ziel relativ leicht erreichen läßt. Ein solcher Wegweiser wird ein „Gang für die chemische Analyse“ genannt. Der Gang ist nicht etwa ein Verfahren, das unter allen Umständen eingehalten werden muß, es ergibt sich das schon daraus, daß es verschiedene Gänge gibt, es ist nur eine Anleitung, wie man eine Analyse erfahrungsmäßig praktisch ausführt. Der Geübte wird sehr bald erkennen, daß es oft nicht nachteilig, in vielen Fällen sogar zweckmäßig ist, eine planmäßige Aenderung sich zu gestatten, für den Anfänger aber wird ein rationeller Gang stets eine sichere Stütze sein.

Die systematische Untersuchung einer Substanz pflegt im allgemeinen in zweierlei Weise, nämlich auf trockenem und auf nassem Wege vorgenommen zu werden. Die erstere, auf trockenem Wege vorgenommene Untersuchung wird, weil sie der Untersuchung auf nassem Wege meist vorausgeht, wohl auch als Vorprüfung bezeichnet. Die Vorprüfungen sind ein integrierender Bestandteil einer Untersuchung; in richtiger Weise angestellt, geben sie stets wichtige Fingerzeige und sind geradezu als Ergänzung der Analyse auf nassem Wege anzusehen. Manche Elemente, z. B. Kobalt, die bei der Analyse auf nassem Wege leicht entgehen, werden durch die Vorprüfung mit unzweifelhafter Sicherheit festgestellt.

I. Vorprüfungen.

Ist das Untersuchungsobjekt eine trockene Substanz, so kann diese direkt zur Anstellung der Vorprüfung benützt werden. Lösungen werden auf dem Wasserbade oder Luftbade zur Trockne gedampft; die Vorprüfungen werden dann mit dem trockenen Rückstand angestellt.

a) Flammenfärbungen.

Viele Körper, in eine nicht leuchtende Flamme (Bunsenscher Gasbrenner oder Spiritusflamme) gebracht, erteilen dieser eine charakteristische Färbung. Zur Anstellung dieser Versuche eignen sich, wie die Praxis ergeben hat, am besten die Chloride der betreffenden Elemente, weil sie die flüchtigsten Verbindungen derselben sind. Zur Ausführung befeuchtet man einen gut ausgeglühten, nicht zu starken Platindraht, der an seinem oberen Teile ösenförmig gebogen ist, mit konz. Salzsäure und bringt in die Oese etwas von der zu untersuchenden Substanz. Man hält nun das Drahtende mit der Substanz in die Flamme und beobachtet eine etwa auftretende Färbung derselben. Bei Mischungen von verschiedenen Substanzen kann man gewisse Bestandteile bei einiger Übung, namentlich wenn ihre Chloride verschiedene Flüchtigkeit besitzen, nebeneinander erkennen. So ist z. B. die grüne Baryumflamme noch

lange si
sind. D
Kaliumfl
man die
Natrium

Gelb

Natriu

De
ein kom

Bl
artige G
glühend
Borax
zu eine
nun vor
farbl
dieselbe
flamme
sich d
bungen
daß da
hitzen
liefert,
färbten
vereinig
wie Ph

A
beisteh
Brenne
D
Flamm
den L
Spitz
sich na

1
Luft g

2
dem br
und ar

1

reichur

lange sichtbar, wenn die Chloride der übrigen Elemente schon längst verflüchtigt sind. Die gelbe Natriumflamme verdeckt oft andere Färbungen, z. B. die violette Kaliumflamme. In diesem Falle kann die letztere trotzdem erkannt werden, wenn man die Flamme durch Kobaltglas oder ein Indigoprism, welche das gelbe Natriumlicht zurückhalten, betrachtet.

Es färben die nicht leuchtende Flamme:

Gelb	Rotgelb	Rot	Violett	Grün	Gelbgrün	Blau
Natrium.	Calcium.	Strontium, Lithium.	Kalium.	Kupfer, Borsäure ¹⁾ , Phosphorsäure ¹⁾ .	Baryum.	Blei, Arsen, Antimon.

Der Platindraht ist vor jedem Versuche gut auszuglühen und zweckmäßig in ein konz. Salzsäure enthaltendes Reagirrohr getaucht aufzubewahren.

b) Verhalten der Metalloxyde gegen Phosphorsalz oder Borax.

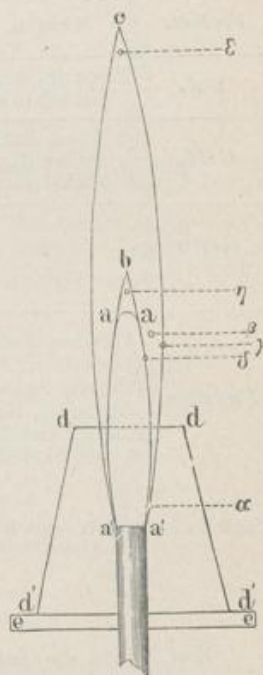
Einige Metalloxyde erteilen Glasflüssen eine charakteristische Färbung. Derartige Glasflüsse stellt man her, indem man an die Oese eines nicht zu starken, glühenden Platindrahtes etwas Phosphorsalz oder Borax befestigt und das Anhaftende in der Flamme zu einem durchsichtigen Glase schmilzt. Bringt man nun von der zu untersuchenden Substanz etwas auf die farblose, durch Erwärmen erweichte Perle und setzt dieselbe nacheinander der Oxydations- oder Reduktionsflamme einer Gas- oder Spiritusflamme aus, so ergeben sich die in nachstehender Tabelle angeführten Färbungen der Perle. Diese Reaktionen beruhen darauf, daß das Phosphorsalz ($PO_4HNaNH_4 \cdot 4H_2O$) beim Erhitzen metaphosphorsaures Natrium (PO_3Na) liefert, welches sich mit gewissen Metalloxyden zu gefärbten Doppelverbindungen (der Orthophosphorsäure) vereinigt, z. B. $PO_3Na + CuO = PO_4NaCu$. Aehnlich wie Phosphorsalz verhält sich der Borax.

Am besten eignet sich zu diesen Versuchen die bestehend abgebildete Gasflamme eines Bunsenschen Brenners.

Die drehbare Hülse e trägt, um das Flackern der Flamme zu vermeiden, den Kamin d' d. Man reguliert den Luftzutritt in der Weise, daß die leuchtende Spitze a b a entsteht. In einer solchen Flamme lassen sich nachstehende Hauptteile unterscheiden.

1. Der dunkle Kegel a' a a a', welcher das mit Luft gemengte, noch nicht brennende Leuchtgas enthält.
2. Der Flammenmantel a' c a' b, welcher aus dem brennenden, mit Luft gemengten Leuchtgase besteht, und an diesem die leuchtende Spitze a b a.

Fig. 35.



¹⁾ Liegen Salze der Borsäure oder Phosphorsäure vor, so müssen diese zur Erreichung der grünen Färbung mit konz. Schwefelsäure befeuchtet werden.

In diesen Teilen der Flamme liegen folgende sechs Reaktionsräume:

1. Die Flammenbasis α , der kälteste Teil der Flamme, weil er der Abkühlung von allen Seiten, besonders auch durch den Brenner, am meisten ausgesetzt ist.

2. Der Schmelzraum β besitzt die höchste Temperatur, weil er gleichweit von den äußeren und inneren abkühlenden Schichten entfernt ist.

3. Der untere Oxydationsraum γ neben dem Schmelzraum am äußeren Saume der Flamme. Der Sauerstoff der Luft hat Zutritt zu diesem Teil der Flamme und wirkt oxydierend auf die dort befindlichen glühenden Körper.

4. Der obere Oxydationsraum ϵ wirkt aus gleichem Grunde oxydierend.

5. Der untere Reduktionsraum bei δ enthält die unvollständigen Verbrennungsprodukte des Leuchtgases; in diesen Teil der Flamme gebrachte Körper werden teils von diesen, teils vom Leuchtgas selbst reduziert.

6. Der obere Reduktionsraum η , die leuchtende Spitze, enthält glühende Kohlepartikelchen, welche die reduzierenden Wirkungen dieses Teiles der Flamme bedingen.

Farbe der Perlen	Mit Phosphorsalz		Mit Borax	
	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme	in der Oxydationsflamme	in der Reduktionsflamme
Blau.	Kobalt, Kupfer (k.).	Kobalt.	Kobalt, Kupfer (k.).	Kobalt.
Grün.	Chrom (k.), Kupfer (h.).	Chrom (k.).	Chrom, Kupfer (h.).	Chrom, Eisen.
Violett.	Mangan.		Mangan.	
Rot.	Eisen (h. st. g.), Nickel (h.).	Eisen (h.), Kupfer (k. st. g.).	Eisen (h.), Nickel.	Kupfer (k.).
Gelb.	Eisen (h.), Silber (h.), Nickel (k.).	Eisen (h.).	Eisen.	
Grau (trübe).		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel.		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Nickel.
Farblos.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure gibt Skelett.	Alkalien, Erden, Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Antimon, Kadmium, Zink, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.	Alkalien, Erden, Mangan, Zinn; Kieselsäure ohne Skelett.

k. = kalt, h. = heiß, st. g. = stark gesättigt.

Unter Vorhandensein eines Skelettes versteht man die Erscheinung, daß Teile der in die Perle eingeführten Substanz ungelöst in dieser umherschweben.

c) Erhitzen im Glasröhrchen.

Man bringt die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen von schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) und erhitzt. Es können sich dabei nachstehende Reaktionen ergeben, die zu den angegebenen Schlüssen berechtigen.

1. Es verkohlen: Die meisten organischen Substanzen, meist unter Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe.

2. Es schmelzen: Die meisten Salze der Alkalien und viele Salze der alkalischen Erden.

3. Es sind flüchtig: Wasser, Jod, Schwefel, Verbindungen des Ammoniak, Quecksilber und Arsen; die flüchtigen Produkte sind mit Lackmuspapier auf ihre Reaktion zu untersuchen. Auf Quecksilberkugeln ist mit der Lupe zu prüfen. Das gleiche gilt für feste Sublimate, welche sich an den kälteren Teilen des Rohres ansetzen.

d) Verhalten vor dem Lötrohr auf Kohle.

Das Lötrohr besteht aus einem Rohr a mit dem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d, dem Ansatz f g h, der bei h gewöhnlich eine Platinspitze trägt. Die Anwendung des Lötrohres beruht darauf, daß man mit Hilfe dieses Instrumentes die Flamme auf einen beliebigen Punkt hin wirken lassen kann; dabei hat man es in der Hand, die Flamme oxydierend oder reduzierend einwirken zu lassen, und zwar auf Phosphorsalzperlen, auf Substanzen auf Platinblech, am häufigsten jedoch auf Körper, denen ein Stück Holzkohle als Unterlage dient. Mit diesem Instrument bläst man nun gegen eine Flamme. Gasflammen läßt man am besten mit Hilfe eines Einsatzes aus einem schiefen Spalt a austreten. Will man reduzierend wirken, so bläst man nur schwach, indem man die Spitze des Lötrohres an den äußeren Rand der Flamme bringt (Fig. 38). Hat man dagegen die Absicht, oxydierend zu wirken, so hält man das Lötrohr etwas tiefer in die Flamme (Fig. 37) und bläst kräftiger. Die Wirkung der Reduktionsflamme wird durch die Kohle unterstützt; außerdem pflegt man die Substanz bisweilen noch mit Reduktionsmitteln, z. B. Cyankalium, zu mischen. Das Lötrohrblasen erfordert eine gewisse Übung. Es gelingt am besten, wenn man die Backen aufgeblasen erhält und zugleich durch die Nase ruhig atmet. Die Ausführung der Lötrohrproben geschieht in der Weise, daß man mittels eines Messers in ein Stück lockere Holzkohle ein kleines Grübchen bohrt und in dieses die Substanz entweder unvermischt oder mit Soda oder mit Soda + Cyankalium gemischt einbettet. Um das Verstäuben zu vermeiden, pflegt man die Substanz, bezw. das Gemenge, vorher mit etwas Wasser zu einer steifen Paste anzuführen. Man läßt nun mittels des Lötrohres die Oxydationsflamme, bezw. die Reduktionsflamme einwirken, bis die Masse in

Fig. 36.

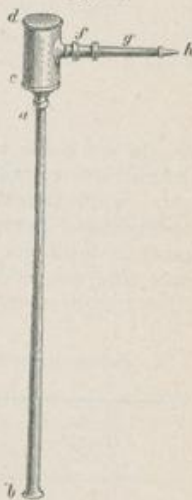


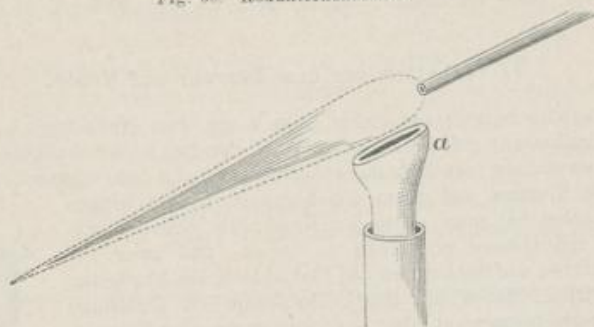
Fig. 37. Oxydationsflamme.



dem Grübchen gleichmäßig geschmolzen ist. Nach dem Erkalten sticht man die Schmelze heraus, löst sie durch sanftes Reiben in einem Mörser auf, schwemmt Kohlepartikelchen durch Aufgießen von Wasser weg und sucht am Boden des Mörsers etwaige Metallkörner, die dann durch Hämmern oder Reiben mit dem Pistill auf Dehnbarkeit oder Sprödigkeit geprüft werden. Einige Metalle geben bei der Oxyda-

tion flüchtige Oxyde; diese lagern sich beim Lötrohrblasen als Beschläge in der Umgebung des Grübchens auf der Kohle ab. Die Farbe und Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit derselben gibt meist einen sicheren Aufschluß über die Natur der vorliegenden Metalle. Um etwa erhaltene Metallkörner zu identifizieren, behandelt man

Fig. 38. Reduktionsflamme.



sie auf der Kohle mit der Oxydationsflamme und zieht dann mit Berücksichtigung der Dehnbarkeit oder Sprödigkeit der Metallkörner aus der Farbe und der Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der Beschläge Schlüsse auf die Art des Metalles. Alle Schwefelverbindungen geben beim Glühen mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle eine „Hepar“ genannte Schmelze. In dieser ist der Schwefel als Natriumsulfid Na_2S enthalten. Bringt man eine solche Schmelze mit einem Tropfen Wasser auf eine blanke entfettete Silbermünze, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Es geben beim Glühen mit Soda oder Soda + Cyankalium im Reduktionsfeuer:

Hepar		Knoblauchgeruch	Metallkorn mit Beschlag	
			Metall spröde	Metall dehnbar
Alle Schwefelverbindungen.		Die meisten Arsenverbindungen.	Antimon, Beschlag weiß, flüchtig. Wismut, Beschlag braungelb.	Blei, Beschlag gelb.
Metallkorn ohne Beschlag		Beschlag ohne Metallkorn		Gefärbte Schmelze
Metall dehnbar, glänzend	Metall grau, unsmelzbar, magnetisch			
Silber } weiß. Zinn } Kupfer, rot.	Eisen. Nickel. Kobalt.	Zink weiß, heiß gelb, beim Erkalten wieder weiß. Kadmium braunrot.		Chrom gelb, Mangan grün.

Als Ergänzung dieser Proben pflegt man die Substanz, mit Kobaltnitrat befeuchtet, auf der Kohle stark zu glühen. Man bekommt durch diese Reaktion namentlich über einige Elemente, z. B. Tonerde, Magnesia, Aufschluß, die bei der vorhergehenden Operation sich nicht bestimmen ließen. Auch erhaltene Beschläge pflegt man mit Kobaltnitrat befeuchtet zu glühen. Dadurch wird z. B. der aus Zinkoxyd bestehende Beschlag aufs schärfste erkannt.

Es geben beim starken Glühen mit Kobaltnitratlösung befeuchtet auf Kohle:	Blaues Glas	Blaue, unerschmelzbare Masse	Grüne Masse	Fleischrote Masse
	Phosphorsaure, kiesel- und borsaurer Alkalien.	Tonerde, Kieselerde, Silikate, Phosphorsaure Erden.	Zinkoxyd (gelbgrün), Zinnoxid (blaugrün), Antimonoxyd (schmutzig grün).	Magnesia.

e) Verhalten der trockenen Substanz beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure.

Man bringt die trockene Substanz in ein trockenes Reagierglas, übergießt sie mit dem 3—4fachen Vol. konz. Schwefelsäure und beobachtet sorgfältig die etwa auftretenden Erscheinungen. Findet in der Kälte keine Reaktion statt, so erwärmt man gelinde. Aus den etwa auftretenden Erscheinungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

I. Farblose, geruchlose Gase oder Dämpfe.

Sauerstoff aus Superoxyden, aus chromsauren und übermangansauren Salzen. Ein glimmender Holzspan brennt in diesem Gase mit lebhafter Flamme.

Kohlensäure aus Karbonaten und Oxalaten. Ein glimmender Holzspan erlösch; das in Kalkwasser geleitete Gas erzeugt Trübung.

Kohlenoxyd aus oxalsauren, ameisensauren, blausauren, ferro- und ferricyanwasserstoffsäuren Salzen. Brennt entzündet mit bläulicher Flamme.

II. Farblose, riechende Gase oder Dämpfe.

Salzsäure aus Chloriden; bildet mit Ammoniak dichte Nebel.

Cyanwasserstoff aus Cyanverbindungen. Riecht nach Bittermandelöl, brennt mit violetter Flamme. (Vorsicht!)

Salpetersäure aus salpetersauren Salzen. Saures Gas. Auf Zusatz von Kupferschnitteln oder Ferrosulfat entwickeln sich braunrote Dämpfe.

Schweflige Säure aus schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen. Riecht stechend, bleicht feuchtes Lackmuspapier. Ein glimmender Holzspan erlösch in dem Gase.

Schwefelwasserstoff aus Sulfiden. Riecht unangenehm und schwärzt Bleipapier.

III. Gefärbte Gase und Dämpfe.

Braunrote: Oxyde des Stickstoffs, N_2O_3 oder NO_2 aus salpetrigen Salzen. Ferner Brom aus Bromverbindungen; in letzterem Falle wird Stärkelösung gelb gefärbt.

Gelbgrüne: Aus unterchlorigen Salzen wird Chlor frei, welches Indigo entfärbt. Aus chlorsauren Salzen entsteht Cl_2O , welches namentlich auf Zusatz von etwas Zucker heftig explodiert.

Violette: Jod aus fast allen Jodverbindungen. Die Dämpfe bläuen mit Stärkekleister befeuchtetes Papier.

Die bei diesen Vorproben sich ergebenden Resultate werden sorgfältig notiert. Der Geübte wird in den meisten Fällen wichtige Schlüsse aus den erhaltenen Resultaten ziehen, aber auch dem minder Vertrauten werden sie wertvolle Fingerzeige geben. So sind z. B. die grüne Flamme der Baryumverbindungen, die violette Kaliumflamme, die blaue Kobaltperle, das dehnbare Metallkorn und der gelbe Beschlag des Bleies, ferner die grüne Färbung des Zinkbeschlages mit Kobaltnitrat oder die grüne Mangan-

schmelze, die Abscheidung von Jod oder Brom in Dampfform durch konzentrierte Schwefelsäure so charakteristische Reaktionen, daß man kaum zu Irrtümern gelangen wird. In zweifelhaften Fällen aber erhält man einen Fingerzeig, daß man auf gewisse Verbindungen besonders aufmerksam zu achten hat. Erhielt man z. B. bei den Flammenreaktionen eine purpurrote Flammenfärbung, so wird man auf Strontium- und auf Lithiumverbindungen geradezu fahnden. Nach Abschluß der Vorprüfungen schreitet man dann zu der Analyse auf nassem Wege.

II. Analyse auf nassem Wege.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Lösung, oder in Wasser löslich, so unterwirft man ihre wäßrige Lösung direkt dem nachfolgenden systematischen Gange. Ist sie jedoch in Wasser unlöslich, — man ersieht dies daraus, daß man einen kleinen Teil mit Wasser auskocht und einige Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech verdampft, wobei in diesem Falle kein Rückstand hinterbleibt — so unternimmt man mit einer kleinen Probe Auflösungsversuche, d. h. man versucht dieselbe mit Salzsäure, Salpetersäure, schließlich mit Königswasser in Lösung zu bringen. Dabei ist es Regel, daß alle Substanzen — Metalle ausgenommen — vorher so fein als möglich gepulvert werden. Hat man eines der angeführten Lösungsmittel als brauchbar erkannt, so kann man mit der Analyse beginnen. Niemals aber nimmt man das gesamte Material in Arbeit, sondern stets nur einen kleinen Teil desselben, um nach beendeter Analyse feststellen zu können, in welcher Form die gefundenen Bestandteile vorhanden sind, da sich das bei den durch die analytischen Operationen vielfach veränderten Objekten meist nicht mehr ermitteln läßt. Hat man es mit Gemengen von verschiedener Löslichkeit zu tun, so lasse man stets die angeführten Lösungsmittel nacheinander einwirken und untersuche jede erhaltene Lösung für sich. Beispiel: Einem Gemisch von Kaliumchlorid, Calciumkarbonat, Kupfersulfid und Quecksilbersulfid würde durch Kochen mit Wasser zunächst das Kaliumchlorid, dann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure die Kalkverbindung zu entziehen sein. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure würde das Kupfersulfid in Lösung gehen, so daß schließlich nur das Quecksilbersulfid übrig bliebe, welches durch Königswasser gelöst werden würde. Es wäre sehr unrationell, in diesem Falle die Substanz direkt mit Königswasser, welches zwar eine Lösung herbeiführen würde, zu behandeln, denn es wäre dann nicht mehr möglich, zu bestimmen, in welcher Form die betreffenden Elemente ursprünglich vorhanden waren, es würde ferner das Bild der Untersuchung verdunkelt werden, da z. B. durch die Oxydation des Schwefels sich Schwefelsäure bilden würde, welche Veranlassung zur Bildung von Calciumsulfat (Gips) geben könnte, das sich unter Umständen unlöslich abscheiden würde. Außerdem ist das empfohlene Verfahren nur scheinbar ein umständlicheres, da bei seiner Anwendung stets nur wenige Körper

zugleich in Lösung sind, wodurch zeitraubende und unsichere Trennungsmethoden nach Möglichkeit vermieden werden¹⁾).

Ist man gezwungen gewesen, zur Auflösung einer Substanz eine Säure zu verwenden, so verjagt man den Ueberschuß derselben durch Verdampfen auf dem Wasserbade und nimmt dann wieder mit Wasser auf. Sollte dadurch eine Trübung entstehen, so setzt man vorsichtig die zum Lösen gerade nötige Menge der Säure wieder hinzu. Ueberhaupt gewöhne man sich daran, niemals mehr von den Reagentien zuzusetzen, als unbedingt nötig ist. Einmal sind derartige Ueberschüsse von schädlichem Einfluß auf die Reaktionen, dann aber erhält man durch sie nach und nach sehr voluminöse und deshalb verdünnte Flüssigkeiten, welche das Arbeiten erschweren und die Resultate unsicher machen. Unbedingt notwendig ist ferner, daß man sich, ehe man zu einer neuen Operation schreitet, vergewissert, ob die vorhergegangene Reaktion vollkommen zu Ende geführt ist. Hat man z. B. aus saurer Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle gefällt, so überzeuge man sich, ehe man Schwefelammonium zusetzt, durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat davon, daß auch in der Tat aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nichts mehr ausfällt, im anderen Falle könnten sonst leicht in die folgenden Gruppen Körper übergehen, die dort nicht mehr erwartet werden und daher zu Täuschungen Veranlassung geben können. — Ebenso ist es zweckmäßig, sich an einer kleinen Probe zu vergewissern, ob eine folgende Operation überhaupt ausgeführt werden muß oder nicht. Hat man z. B. durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung alles ausgefällt, so vergewissert man sich — ehe man zur Fällung mit Schwefelammonium schreitet — an einer Probe erst, ob nach Zusatz von Ammoniak und genügenden Mengen von Ammoniumchlorid durch Schwefelammonium überhaupt ein Niederschlag entsteht. Ist dieses nicht der Fall, so kann man sich die Ausführung der Schwefelammoniumfällung überhaupt ersparen.

Der nachfolgende systematische Untersuchungsgang basiert im allgemeinen darauf, daß Schwefelwasserstoff die Schwermetalle unter gewissen Bedingungen als unlösliche Sulfide fällt. Man erreicht so von vornherein eine Trennung der Schwermetalle von den Leichtmetallen. Aber auch die unlöslichen Sulfide der Schwermetalle entstehen nur unter gewissen Bedingungen, z. B. die einen nur in saurer Lösung, die anderen nur in alkalischer Lösung, einige sowohl in saurer als auch in alkalischer Flüssigkeit, so daß bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse eine Trennung der einzelnen Glieder gelingt (vergl. S. 75). Die nachstehende Tabelle ver-

¹⁾ Der Anfänger hüte sich davor, schnell arbeiten oder eine tunlichst große Anzahl von Analysen ausführen zu wollen. Wenige, ordentlich ausgeführte Analysen fördern mehr als zahlreiche nachlässig ausgeführte. Wer sich vor zeitraubenden Operationen gern drückt, wird sein Leben lang kein ordentlicher Analytiker!

anschaulicht die Wirkung der in Anwendung kommenden Gruppenreagentien.

Nehmen wir an, daß eine zu untersuchende Substanz alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Elemente enthält, so sagt uns diese Tabelle, in Worten ausgedrückt, folgendes:

1. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an, so erhält man einen Niederschlag, welcher Blei, Silber und Quecksilber(oxydulsalz) enthält (Niederschlag A).

2. Leitet man in das salzsaure Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so werden als Niederschlag B gefällt die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, ferner von Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Kadmium.

Durch Behandlung mit gelbem Schwefelammonium geben von diesen in Lösung die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn, die übrigen bleiben ungelöst.

3. Versetzt man das saure Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag (Niederschlag B) mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Schwefelammonium, so werden gefällt als *Sulfide*: Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink, als *Hydroxyde*: Aluminium und Chrom (Niederschlag C).

4. Versetzt man das Filtrat vom Niederschlag C mit Ammoniumkarbonat, so fallen aus die Karbonate von Calcium, Strontium, Baryum (Niederschlag D).

5. Versetzt man das Filtrat von Niederschlag D mit Ammoniumphosphat, so fällt Ammoniummagnesiumphosphat E aus. Im Filtrat können nur noch die Alkalien (K, Na, Li) F anwesend sein.

In dem auf folgender Seite angegebenen Schlüssel sind die Buchstaben A—F übereinstimmend mit den hier gemachten Angaben.

In den so erhaltenen größeren Gruppen werden, wie später angegeben, die einzelnen Elemente voneinander getrennt.

Eine Komplikation in diesem Gange ergibt sich daraus, daß bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure auch noch Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium als Phosphate und Oxalate in den Niederschlag C übergehen. Vergl. hierüber S. 512 und 513.

Bezüglich der praktischen Ausführung der Untersuchung empfiehlt es sich, die Fällungen nicht in Reagenzgläsern, sondern in Kolben und zwar in *Erlenmeyerschen* Kochkölbchen von 100—150 ccm Fassungsraum auszuführen. Die Filtrate sammelt man zweckmäßig gleichfalls in solchen Kolben, da diese sich leicht mit Korkstopfen verschließen lassen. Als Schwefelwasserstoffquelle benützt man am besten den auf S. 74 angegebenen *Kippschen* Apparat.

Die erhaltenen Niederschläge sind auf glatten Filtern zu sammeln und gehörig auszuwaschen, bevor man zu ihrer weiteren Verarbeitung schreitet. Die Vernachlässigung dieser Regel kann zu unangenehmen Irrtümern führen. Hat man z. B. ein Gemisch von Bleisulfid und Quecksilbersulfid aus salzsaurer Lösung gefällt, so wird beim Behandeln mit warmer Salpetersäure allerdings nur das Bleisulfid gelöst. Dies aber nur dann, wenn im Niederschlag Salzsäure nicht mehr enthalten ist. Wäre im Niederschlag Salzsäure noch enthalten, so würde Königswasser entstehen, das Quecksilbersulfid würde mit dem Bleisulfid in Lösung gehen und wahrscheinlich übersehen werden.

Schlüssel zu dem benützten Gange.

A Salzsäure fällt aus sauren Lösungen	B Schwefelwasserstoff fällt aus schwach sauren Lösungen	C Schwefelammonium fällt aus den mit Ammoniumchlorid und Ammoniak versetzten Lösungen	D Ammoniumkarbonat fällt bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid und Ammoniak	E Ammoniumphosphat fällt bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid und Ammoniak	F Durch spezielle Reagentien werden nachgewiesen
als Chloride	als Schwefelverbindungen, in gelbem Schwefelammonium unlöslich	als Schwefelverbindungen	als Phosphate und Oxalate	als Doppelsalz	F
Blei als $PbCl_2$, weiß, kristallinisch, in heißem Wasser löslich.	Arsen As_2S_3 gelb, Antimon Sb_2S_3 orange, Sb_2S_5	Nickel NiS schwarz, Kobalt CoS schwarz, Eisen FeS schwarz, Mangan MnS fleischfarbig, Zink ZnS weiß.	Baryum $BaCO_3$ weiß, Strontium $SrCO_3$ weiß, Calcium $CaCO_3$ weiß.	Magnesium $PO_4 MgNH_4 + 6H_2O$ weiß.	Kalium, Natrium, Lithium, Ammoniak.
Quecksilberoxydulsalze als Hg_2Cl_2 , weiß, durch Ammoniak schwarz.	Quecksilber Hg_2S schwarz, HgS schwarz, Silber Ag_2S schwarz, Kupfer CuS schwarz, Blei PbS schwarz, Wismut Bi_2S_3 schwarz, Kadmium CdS gelb.	Aluminium $Al(OH)_3$ weiß, gelatinös, Chrom $Cr(OH)_3$ blaugrün.	Aluminium weiß, Magnesium weiß, Baryum weiß, Strontium weiß, Calcium weiß.		

Ausführung der Analyse.

Man säuert die Lösung mit Salzsäure an; ein dabei entstehender weißer Niederschlag kann aus Bleichlorid, Mercurochlorid oder Silberchlorid bestehen. Man filtriert denselben ab, wäscht ihn aus und kocht ihn darauf mit Wasser. Bleichlorid geht in Lösung und scheidet sich beim Erkalten kristallisiert ab. Der in heißem Wasser unlösliche Teil des Niederschlages wird mit Ammoniak behandelt. Mercurochlorid gibt schwarzes unlösliches Mercurochloramid. Silberchlorid geht in Lösung und fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder als weiße käsige Massen aus.

Das von den unlöslichen Chloriden getrennte Filtrat wird in schwach erwärmtem Zustande mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Ein entstehender „*Niederschlag A*“¹⁾ kann die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium enthalten. Man filtriert denselben ab, bewahrt die ablaufende Flüssigkeit zur Untersuchung auf die anderen Basen als „*Filtrat Nr. I*“ signiert auf und wäscht den Niederschlag mehrere Male mit heißem Schwefelwasserstoffwasser aus; die Waschwässer werden weggegossen.

Der *Gesamtniederschlag A*²⁾ wird nun mit gelbem Schwefelammonium kurze Zeit gelinde erwärmt, dann fügt man Wasser zu und filtriert.

Es lösen sich in Schwefelammonium:	Es sind unlöslich in Schwefelammonium:
Arsensulfid, Antimonsulfid, Zinnsulfid.	Quecksilbersulfid, Bleisulfid, Silbersulfid, Wismutsulfid, Kupfersulfid, Kadmiumsulfid.

Untersuchung des in Schwefelammonium löslichen Teiles.

Trennung von Arsen, Antimon und Zinn.

Man versetzt das schwefelammoniumhaltige Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion³⁾, schüttelt so lange, bis der entstandene Niederschlag sich zusammengeballt hat, und filtriert ihn hierauf ab. Derselbe ist entweder weißlichgelb, wenn er nur aus Schwefel besteht, oder zitrongelb (Arsen), orangerot (Antimon), hellgelb (Zinn).

¹⁾ Die hier benützten Buchstaben stimmen mit den auf S. 506 u. 507 angegebenen nicht mehr überein. Sie dienen zum praktischen Arbeiten.

²⁾ Es empfiehlt sich, die Niederschläge zuerst aufzuarbeiten, weil diese sich leichter an der Luft verändern, und die Lösungen aufzubewahren.

³⁾ Auf freie Salzsäure prüfe man nicht mit Lackmus-, sondern mit Methylorange-Papier).

Man bringt den gut ausgewaschenen Niederschlag, der außer Schwefel unter Umständen alle drei Elemente (As, Sb, Sn) enthalten kann, in ein Kölbchen, erhitzt ihn mit starker Salzsäure und filtriert.

Rückstand gelb, besteht aus Schwefel und Arsensulfid.

Man löst ihn in Königswasser, dampft zur Trockne. Den Rückstand prüft man im *Morhschen* Apparat (s. S. 115), oder löst ihn in Wasser, fügt Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat hinzu.

Weißer Niederschlag = arsensaure Ammoniakmagnesia.

Bequemer noch ist es, das Arsensulfid in Ammoniak zu lösen und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Erwärmen zu oxydieren. — Auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Magnesiumsulfat fällt alsdann gleichfalls arsensaure Ammoniakmagnesia aus.

Lösung enthält die Chloride von Antimon und Zinn. Man verdampft sie fast zur Trockne, löst in Wasser und bringt in die Lösung ein Stück Zinkmetall. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen schwarzen Flocken werden mit Wasser gut gewaschen und mit Salzsäure erwärmt.

Rückstand besteht aus Antimon. Man löst ihn in Königswasser, verjagt die überschüssige Säure, verdünnt mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Orangeroter Niederschlag = Schwefelantimon.

Lösung enthält Zinnchlorür. Man versetzt sie mit wenig Quecksilberchlorid, worauf sich ein weißer Niederschlag von Kalomel, beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber abscheiden muß.

**Untersuchung des in Schwefelammonium unlöslichen Teiles.
Trennung von Quecksilber, Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium.**

Man erwärmt den mit Schwefelwasserstoffwasser sehr gut ausgewaschenen Niederschlag mit konz. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und filtriert.

<p><i>Die Lösung</i> enthält die Nitrate von Blei, Silber, Wismut, Kupfer, Kadmium. Man verdampft sie bis fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert.</p>	
<p>Niederschlag weiß: Bleisulfat. Löslich in basisch weinsaurem Ammon.</p>	<p>Niederschlag weiß: Silberchlorid. Löslich in Ammoniak; wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.</p>
<p>Niederschlag weiß: Wismuthydr-oxyd.</p>	<p>Niederschlag weiß: Die Lösung derselben in möglichst wenig Salzsäure trübt sich auf Zusatz von viel Wasser.</p>
<p>Niederschlag weiß: Kupfer. Bei Anwesenheit desselben ist die Lösung blau gefärbt. Man säuert einen kleinen Teil mit Essigsäure an und fñgt Ferrocyankalium zu.</p>	<p>Niederschlag weiß: Kadmium. Bei Abwesenheit von Kupfer erzeugt Schwefelwasserstoff gelben Niederschlag von Schwefelkadmium. Bei Anwesenheit von Kupfer muß vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs Cyankalium bis zur völligen Entfärbung zugesetzt werden. (Vorsicht!) Alsdann fällt durch H_2S rein gelbes CuS.</p>

Rückstand besteht aus Quecksilber sulfid neben geringen Mengen Bleisulfat. Man behandelt ihn mit Königswasser, verjagt den Ueberschuß der Säure, verdünnt mit Wasser und bringt eine blanke Kupfermünze in die Lösung. Dieselbe überzieht sich mit metallischem Quecksilber. — Der in Königswasser unlösliche Teil ist, wenn er aus Bleisulfat besteht, in basisch weinsaurem Ammon löslich.

Die von dem durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, *Filtrat Nr. I*, wird mit einem Ueberschuß von Ammoniumchlorid (um Magnesia in Lösung zu erhalten), hierauf mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, sowie mit einem kleinen Ueberschuß von Schwefelammonium versetzt und gelinde erwärmt. Ein entstehender Niederschlag kann enthalten: die Sulfide von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und die Hydroxyde von Aluminium und Chrom.

Enthält jedoch das Untersuchungsobjekt Phosphorsäure oder Oxalsäure, so können im Niederschlage außer den Sulfiden von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Zink und dem Hydroxyd des Aluminiums und Chroms auch noch die Phosphate und Oxalate von Aluminium, Baryum, Strontium und Calcium und das Phosphat des Magnesiums enthalten sein (das Magnesiumoxalat ist löslich).

Es ist leicht einzusehen, daß man sich vor weiterer Verarbeitung des Niederschlages zu vergewissern hat, ob eine solche Komplikation vorliegt, d. h. ob in dem Objekt Phosphate oder Oxalate vorhanden sind, da der weitere Gang der Analyse von diesem Umstande abhängig ist.

Man filtrirt also den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag ab (die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird als *Filtrat Nr. II* signiert aufbewahrt), wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und stellt nachstehende Vorproben mit ihm an.

1. Auf Phosphorsäure. Man löst einen kleinen Teil des Niederschlages in verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur völligen Vertreibung des Schwefelwasserstoffes und setzt der filtrirten warmen, aber nicht zu heißen Lösung das fünf-fache Volumen Ammoniummolybdatlösung zu. Ein gelber Niederschlag zeigt Phosphorsäure an.

2. Auf Oxalsäure. Man kocht einen Teil des Niederschlages mit einer konz. Natriumkarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fügt Calciumchlorid hinzu. Weißer Niederschlag zeigt Oxalsäure an.

In allen Fällen wird nun der durch Schwefelammonium erhaltene, mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschene Niederschlag, der sich an der Luft nicht oxydiert haben darf, noch feucht mit einer kalten Mischung von 1 Vol. Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) und 5—6 Vol. Schwefelwasserstoffwasser übergossen.

Man läßt kurze Zeit im verschlossenen Gefäße unter Umschütteln stehen und filtrirt alsdann ab.

Rückstand schwarz, besteht aus Schwefelkobalt und Schwefelnickel.

Der schwarze Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und in wenig Wasser gelöst. Hierauf fügt man konz. Essigsäure und eine konz. Kaliumnitritlösung hinzu und läßt mindestens 12 Stunden lang stehen.

Niederschlag gelbpulverig, besteht aus salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium; färbt die Phosphorsalzperle tiefblau.

Die **Lösung** enthält etwa vorhandenes Nickel und gibt in diesem Falle beim Versetzen mit Natronlauge einen apfelgrünen Niederschlag.

Die **salzsaure Lösung** enthält:

Ferrochlorid FeCl_2 ,
Manganchlorid MnCl_2 ,
Aluminiumchlorid AlCl_3 ,
Chromchlorid CrCl_3 ,
Zinkchlorid ZnCl_2 ,
und die Oxalate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
resp. die Phosphate von
Baryum,
Strontium,
Calcium,
Magnesium.

Die Untersuchung der salzsauren Lösung muß nunmehr, je nachdem die Prüfung des Niederschlages (s. S. 511) die Abwesenheit oder Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure ergeben hat, nach der folgenden oder nächstfolgenden Tabelle erfolgen.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink bei Abwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Die nach der vorhergegangenen Operation erhaltene salzsaure Lösung wird, um das Eisen in die Oxydverbindung überzuführen und den Schwefelwasserstoff zu zerstören, mit etwas Kaliumchlorat (KClO_3) oder Salpetersäure gekocht. Hierauf filtriert man und versetzt das erkaltete Filtrat so lange mit Natronlauge, bis eine geringe Trübung entsteht. Man beseitigt diese durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure und setzt nun so viel konz. Natriumacetatlösung hinzu, daß bei anhaltendem Kochen die über dem sich bildenden Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dies der Fall, so filtriert man ab.

Niederschlag enthält Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd und Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, fügt Natronlauge im Ueberschuß hinzu, kocht und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser.

Die **Lösung** kann Manganacetat und Zinkacetat enthalten. Man leitet unter schwachem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein:

Niederschlag besteht aus Eisenhydroxyd und Chromhydroxyd. Ein Teil wird in Salzsäure gelöst und mit gelbem Blutlaugensalz geprüft. Blauer Niederschlag zeigt Eisen an. Ein anderer Teil wird mit Soda und Salpeter geschmolzen. Gelbe Schmelze, deren filtrierte wäßrige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat gelbes Bleichromat liefert, zeigt Chrom an.

Lösung enthält Aluminiumoxydnatrium. Man versetzt sie mit Ammoniumchloridlösung und erhitzt einige Zeit zum Kochen. Flockiger weißer Niederschlag = Tonerde.

Niederschlag weiß, Zinksulfid in konz. Salzsäure löslich. Gibt auf Kohle geglüht weißen, heiß gelben Beschlag, der durch Glühen mit Kobaltnitrat grün wird.

Lösung enthält Manganacetat. Durch Ammoniak + Schwefelammonium wird fleischfarbenedes Mangansulfid gefällt. Dasselbe gibt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.

Trennung von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, bei Anwesenheit von Phosphorsäure und Oxalsäure.

Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Oxalsäure ergeben, so dampft man die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags zur Trockne ein und glüht den erhaltenen Rückstand schwach, wodurch die Oxalate in Karbonate übergeführt werden. Ist gleichzeitig Phosphorsäure nicht vorhanden, so löst man den Glührückstand in Salzsäure, versetzt die Lösung direkt mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium und erreicht so eine Trennung der oben angeführten Elemente von den zugleich gefällten alkalischen Erden und der Magnesia. Ist jedoch durch die Vorproben Phosphorsäure nachgewiesen, so behandelt man die salzsaure Lösung direkt, ist zugleich Oxalsäure vorhanden, den Glührückstand in der nachstehenden Weise.

Man dampft die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlags oder, falls Oxalsäure zugegen war, den Glührückstand derselben 2–3mal mit konz. Salpetersäure zur Trockne (um alle Salzsäure zu entfernen). Hierauf löst man den Rückstand in konz. Salpetersäure, fügt unter Erwärmen Zinnfolie (Stanniol) hinzu und erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde; hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus phosphorsaurem Zinn und Zinndioxyd, welches durch den Ueberschuss der Salpetersäure entstanden war. Derselbe kann unberücksichtigt bleiben.

Die **Lösung** kann enthalten die Nitrats von Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Zink, ferner Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, die vorher an Phosphorsäure gebunden waren. Man versetzt die Lösung mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium, erwärmt und filtriert.

Niederschlag besteht aus den Sulfiden von Eisen, Mangan, Zink und den Hydroxyden von Aluminium und Chrom. Man verarbeitet ihn nach der vorhergehenden Tabelle. S. 512.

Lösung enthält die vorher an Phosphorsäure oder Oxalsäure gebundenen alkalischen Erden und die Magnesia. Sie wird entweder für sich oder, indem man sie mit dem Filtrate Nr. II vom Schwefelammoniumniederschlag vereinigt, nach der folgenden Tabelle untersucht. S. 514.

Das **Filtrat Nr. II** vom Schwefelammoniumniederschlag, welches nun noch Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten kann, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure so lange erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, und hierauf filtriert¹⁾. Die klare Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und hierauf mit einem Ueberschuss von Ammoniumkarbonatlösung versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der sich bildende Niederschlag, welcher die Karbonate von Baryum, Strontium und Calcium enthält, wird abfiltriert, gewaschen und nach der folgenden Tabelle untersucht. Die abfiltrierte Flüssigkeit kann noch Magnesium, Kalium, Natrium und Lithium enthalten; sie wird zu weiterer Untersuchung als **Filtrat Nr. III** aufbewahrt.

¹⁾ Arsen, Antimon oder Zinn, welche der Fällung etwa entgangen waren, würden sich hier dem Schwefel beigemischt finden.

Trennung von Baryum, Strontium und Calcium.

Der aus den Karbonaten dieser Elemente bestehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol digeriert und die Flüssigkeit hierauf filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Baryumchlorid, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Derselbe gibt die charakteristische Baryumflamme. In der wässrigen Lösung desselben erzeugt Schwefelsäure weißen Niederschlag, Kaliumchromat gelbes, in Natronlauge unlösliches Baryumchromat.

Die **Lösung** enthält die Chloride von Strontium und Calcium. Man verjagt den Alkohol durch Verdampfen und verwandelt die Chloride durch dreimaliges Abdampfen mit wenig konz. Salpetersäure bis zur Trockne in die Nitrate, zieht den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus und filtriert.

Rückstand weiß, besteht aus Strontiumnitrat, welches in absolutem Alkohol unlöslich ist. Färbt die Flamme purpurrot. Die wässrige Lösung gibt mit Gipswasser nach einiger Zeit weißen Niederschlag von Strontiumsulfat.

Lösung enthält Calciumnitrat. Man verjagt den Alkohol. Der Rückstand färbt die Flamme gelbroth. Die wässrige Lösung gibt mit Ammonoxalat weißes, in Essigsäure unlösliches Calciumoxalat.

Das von dem durch Ammoniumkarbonat entstandenen Niederschlage abfiltrirte **Filtrat Nr. III**, welches noch Magnesium und die Alkalien (Kalium, Natrium, Lithium) enthalten kann, wird in der Kälte mit einem kleinen Ueberschuß von Ammoniumphosphat versetzt:

Niederschlag weiß, besteht aus Ammoniummagnesiumphosphat; löslich in Salzsäure. Zeigt unter dem Mikroskop die sog. „Sargdeckelform“.

Die **Lösung** enthält nunmehr noch die Salze der Alkalien. Sie wird, um die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure zu entfernen, mit Bleiacetat versetzt und filtriert. Aus dem Filtrat entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei, filtriert nach kurzem Erwärmen und dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird in einem Schälchen geglüht, bis alle Ammoniaksalze verflüchtigt sind, und hierauf mit Alkohol extrahiert.

Rückstand enthält Kalium und Natrium. Man löst ihn in wenig Wasser und versetzt einen Teil mit einem Ueberschuß von Platinchlorid, sowie gleichem Volumen Alkohol. Gelber Niederschlag von Kaliumplatinchlorid zeigt Kalium an.

Ein anderer Teil wird mit einer kalt gesättigten filtrirten Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium versetzt.

Weißer Niederschlag = saures pyrantimonsaures Natrium.

Bestätigung durch die Flammenproben!

Die **Lösung** kann Lithium enthalten. Sie wird zur Trockne abgedampft. Der Rückstand färbt die Flamme karmesinrot. Die konz. wässrige Lösung wird mit gleichem Volumen Ammoniak und einer konz. Natriumphosphatlösung erhitzt.

Weißer Niederschlag = Lithiumphosphat.

meh
wie
Prüf
Sub
wär
papi
am

mit
Gang
biete
lich
neber
keine
suchu
schaf
Anwe
lassen
welch
gewie
binati

I
Sticks
ander
säure,
Außer
Gegen
Säuren
von B
säure

Z
indem
chlor
objekt
neutr
mit A
neutral
tralisie

Auf Ammoniak läßt sich in diesem Stadium der Analyse nicht mehr prüfen, da im Verlaufe derselben bei den einzelnen Operationen wiederholt Ammoniak und dessen Verbindungen zugesetzt wurden. Die Prüfung auf Ammoniak erfolgt also direkt mit der ursprünglichen Substanz, indem man einen kleinen Teil derselben mit Natronlauge erwärmt. Das hierbei entweichende Ammoniakgas bräunt feuchtes Curcumpapier, bläut rotes Lackmuspapier und kann in den meisten Fällen schon am Geruche erkannt werden.

Untersuchung auf Säuren.

Während die Auffindung der im Vorhergehenden behandelten Basen mit nahezu unzweideutiger Gewißheit erfolgt, sofern man den angegebenen Gang einhält und einige Uebung im analytischen Arbeiten erlangt hat, bietet die Untersuchung auf Säuren viel größere Schwierigkeiten, namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Säuren verwandten Charakters nebeneinander aufzufinden, und man sich die Aufgabe stellt, möglichst keine der vorhandenen Säuren auszulassen. Es erfordert daher die Untersuchung auf Säuren eine eingehende Kenntnis der chemischen Eigenschaften derselben und der chemischen Reaktionen überhaupt. Bestimmte Anweisungen, die mit positiver Gewißheit zum Ziele führen müssen, lassen sich dafür überhaupt nicht geben, wohl aber eine Anleitung, nach welcher die öfter vorkommenden Säuren mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden können. Doch wird das Resultat immer von der Kombinationsgabe des einzelnen abhängig sein.

Einige Säuren, z. B. die Halogenwasserstoffsäuren, die Säuren des Stickstoffs, Borsäure, Kohlensäure etc., werden schon durch die Vorproben, andere, wie diejenigen des Arsens, Antimons, ferner Phosphorsäure, Oxalsäure, werden im Verlaufe der Analyse auf nassem Wege aufgefunden. Außerdem schließt das Vorhandensein gewisser Basen die gleichzeitige Gegenwart mancher Säuren aus. So kann z. B. eine in Wasser oder Säuren klar lösliche Substanz, in welcher die Analyse das Vorkommen von Baryum nachgewiesen hat, nicht zugleich Schwefelsäure oder Chromsäure enthalten.

Zur Untersuchung auf Säuren benützt man die nachstehende Tabelle, indem man die angegebenen Gruppenreagentien, Calciumchlorid, Ferrichlorid, Silbernitrat und Bleiacetat auf das gelöste Untersuchungsobjekt einwirken läßt. Die zur Anwendung gelangenden Lösungen müssen neutral sein. Es sind daher ursprünglich saure Flüssigkeiten, am besten mit Ammoniak, alkalische Flüssigkeiten mit Säuren (Salpetersäure) zu neutralisieren. Bevor man aber mit Salpetersäure oder Ammoniak neutralisiert, hat man sich zu vergewissern, ob die vorliegende Substanz diese

Körper enthält oder nicht. Schwermetalle, die alkalischen Erden, Magnesia erschweren meist das Auffinden der Säuren und sind deshalb zweckmäßig vorher zu beseitigen. Man erreicht dies, indem man die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium ausfällt, das Filtrat ansäuert, durch Kochen vom Schwefelwasserstoff und Filtrieren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und nach dem Neutralisieren zur Untersuchung verwendet. In vielen Fällen ist es zur Abscheidung der Basen auch zweckmäßig, die ursprüngliche Substanz mit einer konz. Natriumkarbonatlösung zu kochen und das neutralisierte Filtrat auf Säuren zu prüfen.

Bevor man jedoch die nachstehenden Gruppenreagentien anwendet, stellt man durch nachfolgende Reaktionen die Gegenwart oder Abwesenheit der gewöhnlichsten Säuren fest.

1. Ein Teil der mit Salpetersäure angesäuerten Substanzlösung wird mit Baryumnitrat versetzt. Ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2. Einem anderen, mit Ammoniak und Ammoniumchlorid versetzten Teile fügt man etwas Magnesiumsulfatlösung hinzu. Ein nach einiger Zeit entstehender weißer, kristallinischer Niederschlag läßt auf Phosphorsäure, Arsensäure oder Weinsäure schließen.

3. Ein dritter Teil der Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt. Ein käsiger, weißer Niederschlag deutet auf Salzsäure.

4. Man mischt in einem Reagenzrohr einige Kubikzentimeter reiner konz. Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung und schichtet hierauf einen schwefelsauren, filtrierten Auszug der Substanz. Ein an der Berührungsstelle beider Schichten entstehender rotbrauner Ring läßt Salpetersäure vermuten.

Man wendet sich nach diesen Vorprüfungen zum Gebrauche nachstehender Tabelle.

Die Anwesenheit einer Säure ist aber erst dann mit Wahrscheinlichkeit festgestellt, wenn alle für diese angegebenen Reaktionen, namentlich die in der letzten Kolonne angeführten Identitätsreaktionen, unzweideutig eintreffen.

Verhalten der wichtigsten Säuren

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Chlorwasserstoffsäure HCl.	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak, in Salpetersäure unlöslich.	Weißer N., in heißem Wasser löslich.	Die trocknen Salze geben mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ erhitzt rote Dämpfe von Chromacichlorid, in Ammoniak mit gelber Farbe löslich.
Bromwasserstoffsäure HBr.	—	—	Gelblich-weißer N., in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich.	Weißer N., löslich in heißem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, konz. Schwefelsäure, salpetrige Säure Brom frei, das sich in Chloroform mit rotbrauner Farbe löst.
Jodwasserstoffsäure HI.	—	—	Gelber N., fast unlöslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Gelber N., löslich in viel heißem Wasser.	Aus den Salzen wird durch Chlor, konz. Schwefelsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid Jod frei, das sich in Chloroform mit violetter Farbe löst.
Cyanwasserstoffsäure HCN (Blausäure).	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak und in Cyankalium, unlöslich in Salpetersäure.	Weißer N., unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure; unlöslich in Cyankalium.	Mit Ferrosulfat, Ferrichlorid und Kalilauge erwärmte Lösungen geben nach dem Ansäuern mit Salzsäure Berlinerblau.
Rhodanwasserstoffsäure CNSH.	—	Blutrote Färbung, die durch Merkurichlorid verschwindet.	Weißer N., löslich in Ammoniak.	Weißer N.	—
Salpetersäure NO_3H .	—	—	—	—	Lösung von Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure wird rotbraun gefärbt. Brucin wird rot gefärbt; — in einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure kornblumenblaue Färbung.
Salpetrige Säure NO_2H .	—	—	Gelblicher N., in heißem Wasser löslich.	Gelbe Färbung.	Macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut Kaliumjodidstärkepapier.
Unterchlorige Säure ClOH.	—	—	Weißer N., löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.	Weißer N., beim Kochen braun (PbO_2).	Entfärbt Indigo in der Kälte. Mit Salzsäure entsteht freies Chlor.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Chlorsäure ClO_3H .	—	—	—	—	Die Salze verpuffen vor dem Lötrohr auf Kohle, auch beim Uebergießen mit konz. H_2SO_4 .
Schweflige Säure SO_3H_2 .	Weißer N., löslich in Salzsäure.	Rotbraune Färbung.	Weißer N., beim Kochen grau.	Weißer N.	Entfärbt Kaliumpermanganat; reduziert Chromsäure zu grünen Chromoxydsalzen.
Schwefelsäure SO_4H_2 .	Weißer N., löslich in konz. Salzsäure.	—	—	Weißer N., löslich in basisch-weinsaurem Ammon	Gibt mit Baryumsalzlösung weißes unlösliches Baryumsulfat.
Chromsäure CrO_4H_2 .	—	—	Roter N., löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.	Gelber N., in Salpetersäure unlöslich, in Kalilauge löslich.	Die Lösungen werden durch schweflige Säure grün gefärbt.
Phosphorsäure PO_4H_3 .	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblich-weißer N., löslich in Salzsäure.	Gelber N., (nur in neutraler Lösung) löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., löslich in Kalilauge.	Mit viel Salpetersäure angesäuerte Lösungen geben beim Erwärmen mit Ammonmolybdat gelben N. in NH_3 löslich.
Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., in pyrophosphorsauren Salzen löslich.	Koaguliert Eiweiß in der Kälte nicht!
Metaphosphorsäure PO_3H .	Weißer N., gallertartig.	Weißer N.	Weißer N., gallertartig, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., gallertartig.	Koaguliert Eiweiß in der Kälte. Salze tun dies nach Zusatz von Essigsäure.
Borsäure BO_3H_3 .	Weißer N., in Wasser löslich.	Gelblicher N., nur in neutraler Lösung.	Weißer N., in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.	Weißer N., im Ueberschuß von Bleiacetat löslich.	Färbt die Flamme grün; in Salzen nach Zusatz von Schwefelsäure. Bräunt Kurkumapapier.
Arsenige Säure AsO_3H_3 .	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Gelber N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Durch Schwefelwasserstoff wird aus sauren Lösungen gelbes As_2S_3 gefällt. Nach dem Marshschen Verfahren braun glänzende Flecke oder Spiegel.

Säuren	gegen Calciumchlorid	gegen Ferrichlorid	gegen Silbernitrat	gegen Bleiacetat	Identitätsreaktionen
Arsensäure As_2O_5	Weißer N., löslich in Essigsäure.	Gelblicher N., löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.	Rotbrauner N., löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.	Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salpetersäure.	Im Marshschen Apparat Flecke oder Spiegel wie vorher. Mit Ammonmolybdat gelber N.
Ferrocyanwasserstoffsäure FeCy_6H_4	—	Blauer N., durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt.	Weißer N., unlöslich in Ammoniak.	Weißer N., löslich in Salpetersäure.	Gibt mit Kupfersulfat dunkelroten N., der in Essigsäure unlöslich ist.
Ferricyanwasserstoffsäure FeCy_6H_3	—	Braune Färbung.	Rotbrauner N.	—	Gibt mit Ferrosalzen blauen N., der durch Natronlauge mit gelblicher Farbe zersetzt wird.
Oxalsäure $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Weißer N., unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure.	Gelber N.	Weißer N., in viel Salpetersäure löslich.	Weißer N., in Natronlauge und in Salpetersäure löslich.	Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird Kohlenoxyd und Kohlensäure frei.
Ameisensäure CO_2H_2	—	Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	Weißer N., beim Erwärmen schnell schwarz.	Weißer kristallin. N., in viel heißem Wasser löslich.	Reduziert Silber- und Quecksilbersalze besonders beim Erwärmen.
Essigsäure $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$	—	Rotbraune Färbung, beim Kochen Niederschlag.	—	—	Beim Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure wird Essigester gebildet.
Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Weißer N., in Natronlauge löslich.	Verhindert die Fällung des Eisens durch Natronlauge und durch Schwefelammonium.	—	Weißer N., in HNO_3 und in NH_4OH löslich.	Die Salze und die freie Säure verkohlen beim Erhitzen unter brenzlichem Geruch.
Benzoessäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	—	Hellbrauner N.	Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen löslich.	Weißer N., beim Erhitzen löslich.	Aus konz. Salzlösungen scheiden sich auf Zusatz von Säuren (Salzsäure) Kristalle von Benzoessäure aus.
Salizylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	—	Rotviolette Färbung.	Weißer N., kristallinisch, beim Erhitzen klar löslich.	Weißer N., beim Erhitzen löslich.	Auf Zusatz von Bromwasser entsteht weißer unlöslicher Niederschlag.

Die Maßanalyse.

Während die qualitative Analyse lediglich darüber Auskunft gibt, aus welchen Bestandteilen eine Substanz besteht, ist es die Aufgabe der quantitativen Analyse, festzustellen, in welchen Mengenverhältnissen die Komponenten einer Substanz vorhanden sind. Die Beantwortung dieser Frage erfolgt entweder auf gewichtsanalytischem oder auf maßanalytischem Wege. Bei der Gewichtsanalyse führt man die zu bestimmenden Körper meist in unlösliche, ihrer Zusammensetzung nach bekannte Verbindungen über und berechnet aus dem Gewicht derselben die Mengen der ersteren. Bei der Maßanalyse benützt man Flüssigkeiten von bekanntem, vorher festgestelltem Gehalt (Probeflüssigkeiten) und berechnet die Resultate nach dem Volumen der verbrauchten Probeflüssigkeit. Aus diesen beiden Umständen ergibt sich, daß, um auf maßanalytischem Wege gute Resultate zu erreichen, neben den erforderlichen Kenntnissen und der Uebung im Arbeiten zwei Erfordernisse nötig sind, nämlich: genaue Meßapparate und Probeflüssigkeiten von genau bestimmtem Gehalt. Im übrigen gründen sich die maßanalytischen Arbeiten durchaus auf die uns bekannt gewordenen chemischen Vorgänge, so daß, deren Kenntnis vorausgesetzt, das Verständnis für die Maßanalyse in leichter Weise gewonnen werden kann. Wir werden uns bemühen, im nachfolgenden alles Geheimnisvolle von der Maßanalyse abzustreifen.

Apparate zur Maßanalyse.

Die für die Maßanalyse gebräuchlichsten Meßapparate sind Büretten, Pipetten, Kolben und Zylinder.

Die Büretten sind Glasröhren, an deren Außenseite eine geätzte Teilung angebracht ist. An ihrem unteren Ende besitzen sie eine Vorrichtung, welche gestattet, die Probeflüssigkeit sowohl in starkem Strahle als auch tropfenweise ausfließen zu lassen (Ausflußbüretten). Dies wird erreicht, indem man über den unteren, stark verengerten Teil der Bürette einen Kautschukschlauch zieht, welcher ein zur feinen Spitze ausgezogenes Röhrchen trägt. Der Kautschukschlauch wird durch einen Quetschhahn (Fig. 39) geschlossen, welcher bequemes Austreten der Flüssig-

keit erlaubt. Diese sonst recht praktischen Apparate haben den Nachteil, daß man sie für Flüssigkeiten, welche von organischen Substanzen (Kautschuk) zersetzt werden, z. B. Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Jodlösung, nicht gut benützen kann. Der eben erwähnte Zweck kann aber auch dadurch erreicht werden, daß man das untere Ende der geteilten Röhre in einen Glashahn endigen läßt. Diese sog. Glashahnbüretten (Fig. 40) sind zwar etwas teurer, haben aber den Vorzug, daß sie für alle Probeflüssigkeiten ohne Ausnahme verwendet werden können.

Fig. 39.



Fig. 40.



Ausflußbüretten.

Fig. 41.



Ausgußbüretten.

Fig. 42.



Neben diesen beiden Sorten von Büretten, welche als Ausflußbüretten bezeichnet werden, hat man noch die sog. Ausgußbüretten (Fig. 41 und 42). Dieselben sind nur aus Glas gefertigt und daher namentlich zum Arbeiten mit gegen organische Substanzen empfindlichen Lösungen bestimmt (also ein Ersatz der Glashahnbüretten). Eine der gebräuchlichsten ist die in vorstehender Fig. 41 abgebildete. Bei ihrem Gebrauche faßt man die gefüllte Bürette mit der rechten Hand so, daß die weitere Oeffnung durch den Daumen verschlossen wird, und läßt die Flüssigkeit durch sanftes Neigen aus der Ausflußöffnung austreten. Je nachdem man den Daumen lüftet oder aufsetzt, kann man einen zusammenhängenden Strahl oder aber einzelne Tropfen ausfließen lassen.

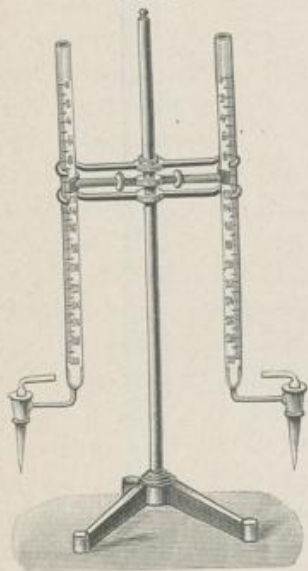
Am gebräuchlichsten sind 50 ccm fassende Büretten mit Einteilung in ganze und in $\frac{1}{10}$ ccm, auch solche von 30 ccm Fassungsraum mit Ein-

teilung in $\frac{1}{20}$ ccm. Nicht unwesentlich bei einer Bürette ist das Verhältnis der Dimensionen zueinander. Zu empfehlen sind diejenigen 50 ccm haltenden Büretten, deren lichter Durchmesser etwa 12 mm beträgt.

Zum Befestigen der Büretten bedient man sich verschiedener Vorrichtungen, z. B. eiserner Stative (Fig. 43) oder hölzerner Gestelle. Welche Einrichtungen man auch haben möge, von Wichtigkeit ist nur, daß die Bürette fest und möglichst lotrecht angebracht ist.

Bevor man neue Büretten (und Meßapparate überhaupt) in Gebrauch nimmt, hat man sich stets zu überzeugen, daß dieselben richtig geteilt

Fig. 43.



sind. Das kann auf zweierlei Weise geschehen. Am genauesten ist es, wenn man in ein vorher genau gewogenes Gefäß Kubikzentimeter für Kubikzentimeter aus der mit zweifach destilliertem Wasser von 15° C. gefüllten Bürette ablaufen läßt und das jedesmal abgelassene Quantum durch die Wage kontrolliert. Dazu muß man eine empfindliche (chemische) Wage besitzen, außerdem aber muß die angegebene Temperatur (15° C.) sorgfältig innegehalten werden. Ein anderes, nicht so genaues, aber in den meisten Fällen genügendes Verfahren besteht darin, daß man seine Meßgefäße untereinander vergleicht. Zu diesem Zwecke läßt man Kubikzentimeter für Kubikzentimeter einer Flüssigkeit (Wasser) von einer Bürette in die andere abfließen und beobachtet, ob die Teilungen richtig sind. Ebenso läßt man seine Pipetten in die Büretten ablaufen und sieht

zu, ob die Volumenzunahme in denselben genau dem angegebenen Inhalt entspricht. Die Meßkolben prüft man in der Regel mit Hilfe der Pipetten. Man läßt z. B. in einen Literkolben zehnmal den Inhalt der 100 ccm-Pipette abfließen; die Flüssigkeit muß dann genau über der Marke stehen.

Pipetten nennt man schlanke, zylindrische Meßapparate, die sich nach beiden Enden hin verjüngen; von den verschiedenen Formen sind die in den Figuren 44—46 angegebenen die gebräuchlichsten. Man unterscheidet Vollpipetten und Teilpipetten.

Die Vollpipetten (Fig. 44 und 45) fassen nur ein ganz bestimmtes Volumen, z. B. 1, 5, 10, 15, 25, 50 ccm u. s. w. Besitzen sie nur an ihrem oberen Ende eine Marke, so muß man die bis zu dieser aufgefüllte Flüssigkeit vollkommen frei ablaufen lassen, der letzte in der feinen Spitze sich sammelnde Tropfen, der durch sanftes Klopfen an die Gefäßwandung nicht abfließt, darf meist nicht durch Einblasen in die Pipette zum Ausfluß gebracht werden, denn er gehört meist nicht zu dem an-

gegebenen Flüssigkeitsquantum. Uebrigens hat man sich durch den Versuch davon zu überzeugen, ob die Pipetten in dieser Weise geeicht sind. — Genauer wie diese Art sind solche Pipetten, welche außer der Marke an ihrem oberen Ende noch eine Marke an dem unteren Ende besitzen (Fig. 45). Diese werden in der Weise entleert, daß man nur das zwischen diesen beiden Marken liegende Volumen ablaufen läßt; der unterhalb der Marke stehende Flüssigkeitsrest gehört nicht mehr zu dem angegebenen Volumen.

Teilpipetten sind eigentlich nichts anderes als Büretten, welche zum bequemen Handgebrauch an beiden Enden verjüngt sind (Fig. 46). Sie besitzen wie die Büretten eine eingezätzte Graduierung in ganzen Kubik-

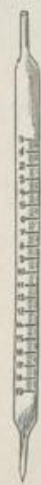
Fig. 44.



Fig. 45.



Fig. 46.



zentimetern und Teilen derselben. Mit Hilfe dieser Teilpipetten kann man jedes beliebige Flüssigkeitsquantum, für welches diese überhaupt eingerichtet sind, abmessen. Man benützt dieselben zur Abmessung von Flüssigkeiten, bei denen es nicht gerade auf absolute Genauigkeit ankommt, also z. B. um ein Quantum Säure oder Alkali, mit denen eine Flüssigkeit zu neutralisieren ist, oder aber ein ungefähr nötiges Volumen einer Indikatorflüssigkeit abzumessen.

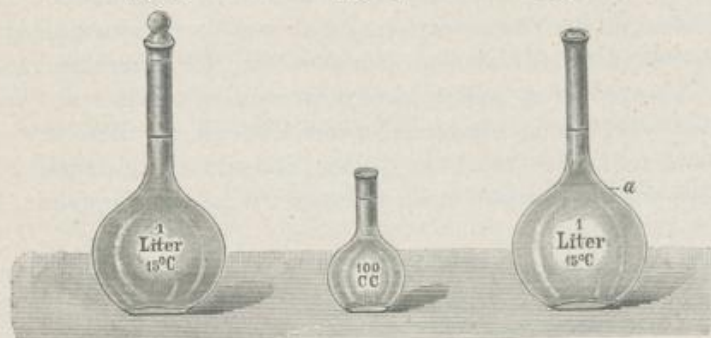
Meßkolben sind wie die gewöhnlichen Kochkolben (Stehkolben) geformt, nur besitzen sie meist einen etwas längeren Hals als diese. Eine am Halse befindliche Marke zeigt an, bis wohin aufgefüllt werden muß, um das angegebene Volumen zu erreichen. Die Marke muß sich zweckmäßig in der Mitte des Halses befinden, nicht etwa in dem weiteren Teile des Halsendes (Fig. 49a), weil dadurch das Messen an Genauigkeit einbüßen würde; auch soll der Hals weder zu eng noch zu weit sein. Die Meßkolben sind entweder offene (Fig. 48 und 49) oder mit Glasstöpseln versehene (Fig. 47); letztere sind im allgemeinen vorzuziehen, da man in

ihnen bequem Flüssigkeiten mischen kann, während die offenen Kolben beim Aufsetzen von Korken leicht zerbrechen. Man benützt die Meß-

Fig. 47.

Fig. 48.

Fig. 49.



kolben meist, um Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Maß aufzufüllen. Man wolle z. B. 0,5 g Schwefelsäure abwägen, und glaube, daß die zu benützende Wage nicht empfindlich genug sei. In diesem Falle wägt man die zehnfache Menge, also 5 g, ab, verdünnt sie in einem 100 ccm Kölbchen mit Wasser bis zur Marke und entnimmt davon mit der Pipette 10 ccm. Das Resultat fällt dann bei weitem genauer aus, als wenn man 0,5 g Schwefelsäure gewogen hätte. —

Fig. 50.

Fig. 51.



In gleicher Weise kann man mit festen Körpern, falls sie löslich sind, verfahren. Die Meßkolben werden meist in Größen von 25, 50, 100, 250, 500 und 1000 ccm Inhalt angewendet.

Die Meßzylinder sind hohe zylindrische Glasgefäße mit Fuß und eingezählter Teilung. Sie sind entweder offen (Fig. 50) oder mit eingeschlifften Glasstöpseln verschlossen (Fig. 51) und enthalten meist größere Volumina, z. B. 100, 250, 500, 1000 und mehr ccm; sie werden aber stets nur zu größeren Messungen benützt. Die mit Glasstopfen versehenen wendet man namentlich dann an, wenn zwei Flüssigkeiten in bestimmten Maßverhältnissen zusammengießeln und zu mischen sind.

Ueber den Gebrauch der Maßapparate.

Alle Maßapparate sind stets nur in wohlgereinigtem Zustande zu benützen. Bei neu angeschafften genügt in den meisten Fällen zur Reinigung eine Behandlung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges wiederholtes Ausspülen mit destilliertem Wasser. Ein reines Maßgefäß netzt nicht, d. h. die Flüssigkeit läuft aus demselben glatt ab, ohne

daß an den verschiedenen Teilen des Gefäßes Tropfen stehen bleiben. Dieser Umstand, der zu Fehlern Veranlassung gibt, tritt ein, wenn die Gefäße auch nur ganz wenig fettig sind. Um ihn zu beseitigen, reinigt man dieselben mit einer dünnen Sodalösung und falls dies erfolglos sein sollte, läßt man längere Zeit eine Mischung von Schwefelsäure und gesättigter Kaliumdichromatlösung darin stehen. Letzteres Mittel hilft stets radikal.

In Betreff des Füllens der Apparate ist es allgemeiner Grundsatz, eine Probeflüssigkeit niemals ohne weiteres, selbst nicht in ganz trockene Maßgefäße einzufüllen, sondern dieselben vorher stets zweimal mit kleinen Mengen der einzufüllenden Flüssigkeit auszuspülen. Ist das Gefäß nicht völlig trocken, so spült man dreimal aus.

Das Füllen der Büretten geschieht am besten mit Hilfe eines Trichters, dessen Ausflußrohr man an die Bürettenwandung anlehnt. Die Bürette wird nun bis über den Nullpunkt hinaus gefüllt. Luftblasen, welche entweder an den Wandungen der Bürette oder aber an der Oberfläche der Flüssigkeit sitzen können, entfernt man durch sanftes Klopfen mit dem Finger. Hierauf läßt man die Flüssigkeit kurze Zeit in starkem Strahle austreten, um die im unteren Teile der Bürette etwa befindlichen Luftblasen zu entfernen. Bei Glashahnbüretten lehrt der Augenschein sehr leicht, ob dieser Zweck erreicht ist, bei Quetschhahnbüretten überzeugt man sich davon, indem man den Kautschukschlauch zusammendrückt und sanft von unten nach oben hinaufstreift.

Um die Pipetten zu füllen, bringt man deren fein ausgezogenes Ende in die betreffende Flüssigkeit und saugt, indem man das obere Ende in den Mund nimmt, die Pipette langsam voll. Steht die Flüssigkeit ein Stück über der Marke, so nimmt man die Pipette rasch aus dem Munde, verschließt ihre obere Oeffnung mit dem Zeigefinger und läßt den Ueberschuß der Flüssigkeit durch vorsichtiges Lüften des Fingers abtropfen. Beim Gebrauch der Pipetten hat man sich vorzusehen, daß man die aufzusaugende Flüssigkeit nicht in den Mund bekommt. Bei scharfen Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Alkalien, oder bei ekelhaften Substanzen, z. B. Urin, vermeidet man dies dadurch, daß man die Pipette durch Anbringung eines Gummischlauches gleichsam verlängert, oder zwischen Pipette und dem Saugrohr eine Woulfsc'sche Flasche (leere Spritzflasche) einschaltet. Darüber, ob man die letzten, stets zurückbleibenden Tropfen aus Vollpipetten herausblasen muß oder nicht, erhält man bei der Vergleichung derselben mit den Büretten oder Kolben Aufschluß. Niemals aber ist ein Maßgefäß so geeicht, daß man die letzten, den Glaswandungen adhärierenden Anteile der Probeflüssigkeiten etwa durch Nachspülen mit Wasser gewinnen müßte.

Zum Füllen der Meßkolben gießt man die Flüssigkeit bis nahe unterhalb der Marke ein und fügt den Rest mit Hilfe einer Pipette hinzu. In derselben Weise besorgt man auch das Füllen der Meßzylinder.

Die im vorstehenden beschriebenen Apparate zur Maßanalyse werden zur Eichung durch die Kaiserliche Normaleichungskommission zugelassen.

Das Ablesen.

In engen Gefäßen bildet die Oberfläche von Flüssigkeiten keine ebene, sondern stets eine gekrümmte Fläche. Bei den hier für uns in Frage kommenden Flüssigkeiten ist die Krümmung der Oberfläche eine konkave, bei Quecksilber dagegen eine konvexe. Es rührt dies daher, daß bei wäßrigen Flüssigkeiten die Anziehungskraft des Glases (Adhäsion) auf die Wasserteilchen die Kohäsionskraft, mit der die Wassermoleküle zusammengehalten werden, überwiegt. Diese Anziehung wird sich naturgemäß am kräftigsten an den der Glaswandung zunächst liegenden Schichten geltend machen, weshalb diese am meisten emporgehoben werden. Man erhält daher eine konkav gekrümmte Oberfläche. Umgekehrt zeigt das Quecksilber eine konvex gekrümmte Oberfläche, weil in

Fig. 52.

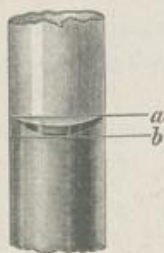
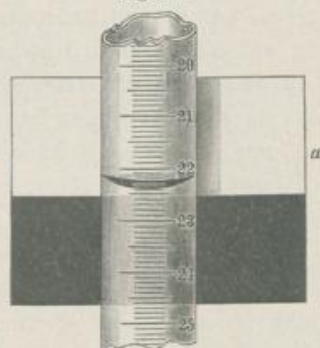


Fig. 53.



der Mitte der Flüssigkeitssäule die Kohäsionskraft des Quecksilbers am kräftigsten zur Geltung kommt.

Dieses Verhalten von Flüssigkeiten in engen Röhren ist nun für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes in den Meßgefäßen etwas störend und erfordert daher, um bei maßanalytischen Arbeiten genaue Resultate zu erzielen, eine planmäßige Schulung im Ablesen.

In Fig. 52 zeigt uns die Flüssigkeitssäule an ihrer Oberfläche die oben erwähnte konkave Krümmung. Ein Blick auf die Figur lehrt uns, daß wir zwei Punkte für das Ablesen des Flüssigkeitsstandes benützen können, nämlich die obere Flüssigkeitsgrenze *a* (den oberen Meniskus) und den tiefsten Punkt des konkaven Bogens *b* (den unteren Meniskus). Man hat sich nun ziemlich allgemein dahin verständigt, bei allen wasserhellen oder nur wenig gefärbten Flüssigkeiten stets den unteren Meniskus *b* zum Ablesen zu benützen, und nur bei starkgefärbten und deshalb wenig durchsichtigen Flüssigkeiten,

z. B. Chamäleonlösung, Jodlösung u. a., den oberen Rand *a* als Marke zu betrachten. Wie sich jedoch auch der einzelne zu dieser Frage verhalten sollte, absolut notwendig ist es, daß in jedem einzelnen Falle die Ablesungen in der gleichen Weise vorgenommen werden, daß man also in einer Operation nicht etwa einmal den oberen, das andere Mal den unteren Meniskus zum Ablesen benützt. Von Wichtigkeit ist ferner die Stellung, welche das Auge der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber einnimmt. Alle Ablesungen, bei denen sich das Auge nicht in gleicher



Fig. 54.

Ebene mit der Flüssigkeitsoberfläche befindet, sind ungenau. Man muß daher bei allen Ablesungen das Auge oder die Bürette so einstellen, daß das Auge möglichst horizontal dem Niveau der Flüssigkeit sich befindet. Sehr zweckmäßig für genaue Ablesungen ist folgende Einrichtung: Man klebt auf einen Streifen weißes Papier einen etwa halb so großen Streifen schwarzes Glanzpapier. Bringt man nun die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiß, das Schwarz nach unten, bis gegen 2—3 mm Entfernung von dem untersten Punkte der Flüssigkeitsoberfläche hinter die Bürette, so spiegelt sich die Oberfläche kohlschwarz gegen den weißen Hintergrund und man hat das genaueste Ablesen. Fig. 53. — Eine andere Erleichterung für das richtige Ablesen sind die sog. Schwimmer (Fig. 54). Dies sind zylindrische, hohle Glaskörper, welche, um ein stets

senkrecht einstellen derselben zu ermöglichen, an ihrem unteren Ende eine mit Quecksilber gefüllte Kugel tragen. In der Mitte des Glaskörpers ist ein horizontaler Kreis eingeritzt. Diesen Kreis benützt man beim Ablesen als Marke, ohne die über demselben stehende Flüssigkeit zu berücksichtigen. Die Schwimmer ermöglichen ein bequemes Ablesen, indessen zeigen sie manche Uebelstände. Sind sie nämlich nicht ganz sorgfältig den Dimensionen der Büretten angepaßt, so können sie zu groben Irrtümern führen. In zu engen Büretten klemmen sie sich, in zu weiten Büretten legen sie sich oft schief oder an die Gefäßwandungen an und zeigen dann nicht mehr richtig, bisweilen auch sinken sie, namentlich beim schnellen Ablassen der Flüssigkeit, nicht gleichmäßig mit dieser nieder, und man muß daher stets eine kurze Zeit verstreichen lassen, ehe man den Stand der Flüssigkeit definitiv notiert. Aus allen diesen Gründen wird der Gebrauch dieser Schwimmer immer mehr verlassen.

Was soeben von den Büretten bezüglich des Ablesens gesagt wurde, gilt auch von den Pipetten, Kolben und Maßzylindern. Die Flüssigkeit wird in diese stets so eingefüllt, daß ihr unterer Meniskus bei der Marke einsteht (Fig. 55). In Betreff der Meßkolben ist noch zu erwähnen, daß



Fig. 55.

diese in der Regel auf Eingießen geeicht sind, d. h. daß das Gefäß bis zur Marke wohl das angegebene Volumen faßt, daß man das gleiche Volumen aber nicht wieder erhält, wenn man den Kolben entleert, da geringe Flüssigkeitsmengen stets in den Gefäßen zurückbleiben. Ganz feine Meßkolben besitzen Marken, von denen die untere auf Eingießen, die obere auf Ausgießen geeicht ist.

Volumetrische Lösungen.

Man kann innerhalb gewisser Grenzen zu maßanalytischen Arbeiten jede Flüssigkeit benutzen, deren Gehalt genau bekannt ist, es kommt eben weniger darauf an, wieviel die betreffende Flüssigkeit enthält, wenn man nur diesen Gehalt möglichst genau festgestellt hat. Indessen erfordern solche empirisch dargestellte Lösungen für die verschiedenen Bestimmungen recht langweilige Berechnungen, welche man sich bei Anwendung sog. Normallösungen erspart. Unter letzterem Namen versteht man solche Flüssigkeiten, deren Gehalt an gelösten Substanzen zu dem Atomgewicht bezw. dem Molekulargewicht derselben in einem einfachen Verhältnis steht. — Das Atomgewicht des Jods beispielsweise ist 126,85; eine Normaljodlösung ist eine solche, welche im Liter 126,85 g Jod enthält. Eine Zehntelnormaljodlösung enthält im Liter nur den zehnten Teil dieser Jodmenge, also 12,685 g. — Das Molekulargewicht der Salzsäure (HCl) ist 36,46. Wir werden also als Normalsalzsäure eine solche bezeichnen müssen, welche in einem Liter 36,46 g gasförmiger Salzsäure enthält. — Kaliumhydrat (KOH) hat das Molekulargewicht von 56,16, mithin enthält eine Normalkaliumhydratlösung im Liter 56,16 g festes Kaliumhydrat. Ebenso wie bei der Salzsäure ist die im Liter der Normallösungen enthaltene Menge bei allen anderen einbasischen Säuren gleich dem Molekulargewicht, also bei der Salpetersäure (NO_3H) = 63,05, bei der Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) = 60,04. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse bei den mehrbasischen Säuren; die Normallösungen derselben enthalten im Liter nicht das Molekulargewicht, sondern das auf die einbasischen Säuren bezogene Aequivalentgewicht der ersteren.

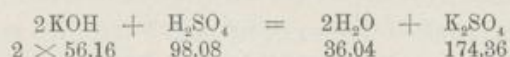
Da bisher die Ausdrücke „Aequivalent“ und „Aequivalentgewicht“ mit voller Absicht sorgfältig vermieden worden sind, weil der Anfänger Atomgewicht, Molekulargewicht und Aequivalentgewicht erfahrungsmäßig nicht recht auseinanderhalten kann, so ist es nötig, diesen Begriff hier zu definieren.

Versetzen wir eine Lösung von Kaliumhydroxyd mit Salzsäure, so können wir mit einiger Sorgfalt zu einem Punkte gelangen, wo alles Kaliumhydroxyd durch die Salzsäure in Kaliumchlorid verwandelt ist. Der Prozeß erfolgt nach der Gleichung $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$. Die Lösung von Kaliumhydroxyd, welche ursprünglich den roten Lackmus-

farbstoff bläute, tut dies nach dem Sättigen mit Salzsäure nicht mehr, und falls wir vorsichtig operieren und jeden Ueberschuß an Säure vermeiden, kann es uns gelingen, eine Lösung zu erhalten, welche gegen Lackmusfarbstoff überhaupt indifferent (d. h. neutral) ist. Die Gewichtsmengen, in denen wir Kaliumhydroxyd und Salzsäure zur Erzielung einer neutralen Flüssigkeit zusammenbringen müssen, lassen sich mit Einfachheit aus der oben angeführten Gleichung ersehen; wir brauchen dazu 56,16 Tl. reines festes Kaliumhydroxyd und 36,46 Tl. gasförmige Salzsäure



(oder 145,84 Tl. — das ist $4 \times 36,46$ Tl. — der 25%igen officinellen Salzsäure). — Wir wissen nun aus Erfahrung, daß wir eine Base mit einer beliebigen Säure neutralisieren können, nur sind von den verschiedenen Säuren verschiedene Gewichtsmengen für diesen Zweck erforderlich. Fassen wir zunächst die Schwefelsäure ins Auge. Dieselbe ist eine zweibasische Säure und setzt sich mit Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung um:



Wir brauchen also zur Neutralisierung von 2 Mol. Kaliumhydroxyd 1 Mol. Schwefelsäure oder nach Gewichtsteilen berechnet 112,32 Tl. Kaliumhydroxyd und 98,08 Tl. Schwefelsäure. — Für ein Molekül Kaliumhydroxyd (= 56,16 Gewichtsteilen) würde nur die Hälfte der Schwefelsäure, also 49,04 Tl. Schwefelsäure, erforderlich sein. Wir würden also die Sättigung von 56,16 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd erreichen können entweder durch 36,46 Gewichtsteile gasförmiger Salzsäure oder aber durch 49,04 Gewichtsteile Schwefelsäure. Mithin sind 36,46 Tl. gasförmiger Salzsäure äquivalent (d. i. gleichwertig) mit 49,04 Tl. Schwefelsäure, d. i. der Hälfte des Molekulargewichtes der Schwefelsäure.

Unter dem Aequivalent im weiteren Sinne verstehen wir überhaupt diejenige Menge eines Körpers, welche im stande ist, eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers zu ersetzen; unter dem Aequivalent oder Aequivalentgewicht im Sinne der Maßanalyse aber ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche im stande ist, ein H-Atom (bezw. ein anderes einwertiges Atom) zu ersetzen.

Alle Normalflüssigkeiten enthalten also im Liter ein Aequivalent der betreffenden Substanzen, und da die Aequivalentgewichte zu den Atom- bzw. Molekulargewichten aller chemischen Substanzen in einem einfachen Verhältnisse stehen, so erfahren die maßanalytischen Berechnungen bei Benützung dieses Verfahrens eine ungemeine Vereinfachung.

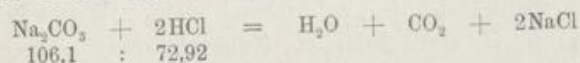
Die maßanalytischen Lösungen sind durchweg und trotz der sorgfältigsten Aufbewahrung größeren oder geringeren Veränderungen aus-

gesetzt. Ihr Gehalt wird dadurch verändert, und die mit ihnen ausgeführten Bestimmungen würden bei Vernachlässigung dieses Umstandes häufig ungenaue Resultate ergeben. Es ist daher notwendig, von Zeit zu Zeit die Maßflüssigkeiten zu kontrollieren. Im nachstehenden sollen die von dem Arzneibuche angeführten Maßanalysen eingeteilt werden in Sättigungsanalysen, Jodometrische Analysen und Fällungsanalysen.

I. Sättigungsanalysen.

Dieselben gründen sich darauf, daß Säuren von Alkalien und umgekehrt Alkalien von Säuren gesättigt werden. Sie sind acidimetrische Analysen, wenn eine zu untersuchende Säure durch eine alkalische Probenflüssigkeit, alkalimetrische, wenn ein zu untersuchendes Alkali durch eine saure Probenflüssigkeit bestimmt wird; erstere sind die häufiger vorkommenden. Das Arzneibuch läßt alle Sättigungsanalysen durch zwei Probenflüssigkeiten, das Acidum hydrochloricum volumetricum und den Liquor Kalii hydrici volumetricus, ausführen.

Acidum hydrochloricum volumetricum, Normalsalzsäure, soll im Liter 36,46 g gasförmiger Salzsäure (Chlorwasserstoff HCl) enthalten. Man erhält diese Flüssigkeit, indem man 145,84 g ($4 \times 36,46$ g) der officinellen 25%igen Salzsäure auf 1 Liter auffüllt. Der vorschriftsmäßige Gehalt wird daran erkannt, daß 18,85 ccm der Säure genau 1 g frischgeglühtes reines Natriumkarbonat neutralisieren.

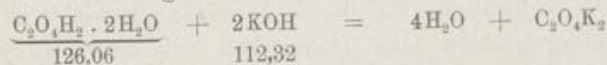


Daraus ergibt sich, daß 1 g Natriumkarbonat sättigen kann 0,6873 g Salzsäure, nämlich

$$\begin{array}{l} 106,1 : 72,92 = 1 : x \\ x = 0,6873. \end{array}$$

Da diese Menge Chlorwasserstoff (0,6873 g) in 18,85 ccm enthalten sein soll, so ergibt sich, daß 1 ccm = 0,03646 g HCl enthält.

Liquor Kalii caustici volumetricus, Normalkalilauge. 56,16 g reines, kohlenstofffreies Aetzkali werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Der richtige Gehalt ergibt sich daraus, daß zur Sättigung von 1 g kristallisierter Oxalsäure 15,87 ccm dieser Flüssigkeit erforderlich sind. Denn die Sättigung der Oxalsäure durch Aetzkali erfolgt nach der Gleichung



Demnach erhält man diejenige Menge Kalihydrat, welche zur Sättigung von 1 g Oxalsäure erforderlich ist, durch nachstehende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 126,06 : 112,32 = 1 : x \\ x = 0,891. \end{array}$$

Da diese Menge (0,891 g KOH) aber in 15,87 ccm der Normalkalilauge enthalten sein soll, so ergibt sich, daß 1 ccm = 0,05616 g KOH enthält.

Die soeben besprochenen beiden Probeflüssigkeiten sind Normallösungen, denn sie enthalten im Liter je ein Aequivalent von Chlorwasserstoff bezw. Kalihydrat. Sind die Lösungen richtig eingestellt, so neutralisiert 1 ccm der Kalilauge = 1 ccm der Salzsäure, gerade so wie die ganzen je in 1 Liter enthaltenen Mengen von Salzsäure und Kalihydrat sich gegenseitig sättigen.

Für die praktische Ausführung dieser Analysen ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, wann die Sättigung von Basen durch Säuren oder umgekehrt erreicht ist, denn den meist farblosen Reaktionsflüssigkeiten kann man dies nicht ohne weiteres ansehen. Allerdings haben wir in den Reagenspapieren ein Mittel, ungefähr zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch reagiert, indessen der Gebrauch derselben zu diesem Zwecke ist unbequem und gibt zu Fehlern Veranlassung, weil selbst die geringen Mengen Flüssigkeit, welche bei der Prüfung mit Reagenspapier verbraucht werden, in Rechnung gezogen werden müssen. Es war daher ein sehr glücklicher Gedanke, den zu titrierenden Flüssigkeiten selbst solche Substanzen zuzusetzen, welche durch eine auffallende Veränderung anzeigen, ob eine Sättigung erfolgt ist oder nicht. Derartige Substanzen nennt man Indikatoren. Im vorliegenden Falle sind es durchweg Farbstoffe, welche durch ihr verschiedenes Verhalten in saurer oder alkalischer Lösung die Beendigung einer Reaktion anzeigen. Die für die Bestimmungen des Arzneibuches gebrauchten Indikatoren sind namentlich folgende:

1. Phenolphthaleïn, wie der Name andeutet ein Derivat des Phenols und der Phthalsäure, ist in saurer Lösung farblos, durch die geringsten Mengen von freiem Alkali wird seine Lösung jedoch schön violettrot gefärbt. Dieser sonst sehr brauchbare Indikator kann nicht benützt werden bei Anwesenheit von Ammoniakverbindungen; auch freie Kohlensäure, die sich z. B. bei Bestimmung kohlenaurer Salze stets entwickelt, stört seine Anwendbarkeit. Man benützt eine 1%ige Lösung des Phenolphthaleïns in verdünntem Weingeist namentlich zur Bestimmung der Säuren und setzt eine gleiche Anzahl von Tropfen den zu bestimmenden Flüssigkeiten zu. Vergl. S. 450.

2. Jodeosin, ein Verwandter des Phenolphthaleïns, siehe S. 451, ist in saurer Flüssigkeit gelb und wird alsdann von Aether gelöst. In alkalischer Flüssigkeit prachtvoll rot gefärbt und in Wasser löslich. Dient als Indikator für die Titration vieler Alkaloide. Man benützt die alkoholische Lösung.

3. Hämatoxylin. $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ wird aus dem Campecheholzextrakt durch Aether extrahiert. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die wäßrige Lösung des Hämatoxylins wird mit Alkalien violett, mit Säuren gelb. Dient zur Titration einiger Alkaloide. Man benützt die frisch bereitete alkoholische Lösung.

4. Cochenilletinktur, durch Mazeration von 3 Th. Coccionella mit 50 Th. Spiritus und 200 Th. Wasser zu erhalten. Der Farbstoff der Cochenilletinktur ist in neutraler und saurer Flüssigkeit gelbrot, in alkalischer dagegen rotviolett. Da der

Farbenübergang ein ziemlich scharfer ist, auch durch freie Kohlensäure nicht sehr beeinträchtigt wird, so ist dieser Indikator namentlich zur Bestimmung der kohlen-sauren Alkalien zu benützen. Unbrauchbar erweist er sich bei Anwesenheit von essigsäuren Salzen, welche gleichfalls schon eine violette Färbung desselben bedingen, und von Eisen und von Tonerdeverbindungen, welche mit dem Farbstoff unlösliche Lacke geben.

5. Lackmus. Einer der wichtigsten Indikatoren war früher der Lackmusfarbstoff in der Form der Lackmustinktur. Derselbe hat die wertvolle Eigenschaft, sowohl mit Alkalien (blau) als auch mit Säuren (rot) charakteristische Färbungen zu geben, ferner auch für Ammoniakverbindungen brauchbar zu sein. Dagegen besitzt er den Uebelstand, daß der Uebergang von Rot in Blau und umgekehrt kein schneller ist, sondern durch ein violettes Stadium hindurchgeht, ferner, daß der Farbstoff auch durch freie Kohlensäure gerötet wird. Aus diesem Grunde muß etwa gebildete Kohlen-säure bei seiner Benützung durch Kochen entfernt werden.

6. Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$. Mit diesem Namen bezeichnet man einen Farbstoff (Korallin), welcher erhalten wird, wenn man 1 Tl. Phenol mit 0,66 Tl. konz. Schwefel-säure längere Zeit im Dampfbade erhitzt, alsdann 0,7 Tl. entwässerte Oxalsäure zufügt und auf $125-130^\circ C$. erhitzt. Spröde amorphe, rote Massen mit grünem Metallreflex. Von phenolartigem Charakter, d. h. mit ätzenden Basen Salze bildend.

Als Indikator wird eine Lösung von 1 Tl. Rosolsäure in 100 Tl. Weingeist verwendet. Bringt man etwas von derselben zu einer neutralen oder sauren Flüssigkeit, so wird diese gelb gefärbt; durch Alkalien geht die Färbung in Rot über.

7. Methylorange. Man benützt eine Lösung 1:200 in verdünntem Alkohol. Dieser Indikator ist in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit gelb, in mineral-saurer Flüssigkeit rot. Man benützt ihn namentlich zur Bestimmung der Alkalien durch starke Säuren (HCl , H_2SO_4). Der besondere Vorteil dieses Indikators besteht darin, daß er durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, auch durch Ammoniak-salze nicht beeinflusst wird, also auch zur Bestimmung von Alkalikarbonaten benützt werden kann.

8. Kongo. Man benützt die wäßrige, mit etwas Alkohol versetzte Lösung wie das Methylorange. Der Indikator ist in neutraler Lösung violett, in saurer Lösung blau, durch Alkali geht diese Färbung in ein leuchtendes Rot über.

Die Ausführung der maßanalytischen Arbeiten erfolgt in der Weise, daß man die zu bestimmende Flüssigkeit in ein Kölbchen (Erlenmeyer) bringt, eine stets gleiche Menge des für den einzelnen Fall passenden Indikators hinzufügt und nun, indem man in der linken Hand das Kölbchen hält, mit der rechten Hand aber den Hahn der Bürette dirigiert, so viel von der Flüssigkeit zuträufeln läßt, bis die gewünschte Reaktion eintritt. Das Kölbchen ist dabei sanft zu bewegen. In vielen Fällen zieht man den Gebrauch eines Becherglases dem der Kolben vor und bewirkt dann die Mischung der Flüssigkeit durch Rühren mit einem dünnen Glasstabe. Vor Beginn jeder Operation und ebenso nach Beendigung derselben hat man den Stand der Probenflüssigkeit in der Bürette genau zu notieren; man darf sich in dieser Beziehung nicht auf sein Gedächtnis verlassen, da dieses nur zu oft versagt. Niemals ferner darf man sich mit einer Bestimmung begnügen; man darf vielmehr die Aufgabe erst dann als gelöst betrachten, wenn mindestens zwei aufeinanderfolgende Bestimmungen das gleiche Resultat geben. Bei geringen Abweichungen nimmt man als Resultat das Mittel der gefundenen Zahlen an.

Bei der Berechnung der gefundenen Zahlen ist zu beachten, daß das Arzneibuch bei Flüssigkeiten die zu titrierenden Mengen gewöhn-

lich abmessen läßt. Es ist daher zur Berechnung des Prozentgehaltes in diesen Fällen noch eine Umrechnung unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der zu untersuchenden Flüssigkeit erforderlich.

a) Acidimetrische Analysen.

Essigsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Probeflüssigkeit: *Normalkalilauge*. 1 ccm = 0,05616 g KOH.

Indikator: *Phenolphthalein*.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Essigsäure findet nach folgender Gleichung und in den unter die Formeln gesetzten Gewichtsverhältnissen statt.



Daraus ergibt sich, daß je 1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, genau 0,06004 g Essigsäure sättigen wird.

1. *Acetum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation = 10 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$10 \times 0,06004 = 0,6004.$$

Die in 10 ccm enthaltene Menge Essigsäure ist also = 0,6004 g, für 100 ccm ergibt sich die Zahl 6,004 g. Der Essig ist also, weil sein spez. Gewicht demjenigen des Wassers etwa gleichkommt, rund 6%ig.

2. *Acetum pyrolignosum crudum*. 10 ccm sollen zur Neutralisation mindestens 10 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen; der rohe Holzessig soll also mindestens 6% Essigsäure enthalten. Siehe *Acetum*.

3. *Acetum pyrolignosum rectificatum*. 10 ccm sollen zur Sättigung nicht weniger als 8,4 und nicht mehr als 9 ccm Normalkalilauge verbrauchen.

$$\begin{array}{l} 8,4 \times 0,06004 = 0,504336 \\ 9 \times 0,06004 = 0,54036. \end{array}$$

Der rektifizierte Holzessig soll also rund 5,0–5,4% Essigsäure enthalten.

4. *Acetum Scillae*. 10 ccm sollen 8,0–8,5 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$\begin{array}{l} 8,0 \times 0,06004 = 0,48032 \\ 8,5 \times 0,06004 = 0,51034. \end{array}$$

Es enthalten 100 ccm *Acetum Scillae* also 4,8032–5,1034 g Essigsäure.

5. *Acidum aceticum*. 5 ccm einer Mischung aus 1 Tl. Essigsäure und 9 Tl. Wasser sollen mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge neutralisieren.

$$8 \times 0,06004 \text{ g} = 0,48032 \text{ g.}$$

0,5 g der officinellen Essigsäure enthält also 0,48032 g wasserfreier Essigsäure (CH_3COOH), mithin enthalten 100 g davon 96,064 g, die officinelle Essigsäure ist also rund 96%ig.

6. *Acidum aceticum dilutum*. 5 ccm sollen zur Sättigung = 26 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen.

$$26 \times 0,06004 \text{ g} = 1,56104 \text{ g Essigsäure.}$$

Diese 1,56104 g Essigsäure sind unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 1,041 für die verdünnte Essigsäure in 5,205 g der letzteren enthalten.

$$5,205 : 1,56104 = 100 : x. \quad x = 29,99.$$

Daher enthalten 100 g Acidum aceticum dilutum = 29,99 g Essigsäure. Mit anderen Worten: Die verdünnte Essigsäure ist rund 30%ig.

Acidum trichloraceticum. Zum Neutralisieren von 1 g zuvor getrockneter Trichloressigsäure sollen nicht mehr als 6,1 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein. Die Neutralisation erfolgt nach der Gleichung



1 ccm Normalkalilauge sättigt demnach 0,16336 g Trichloressigsäure. Da $6,1 \times 0,16336 \text{ g} = 0,996496 \text{ g}$ sind, so soll etwa die theoretische Zahl zur Neutralisation verbraucht werden. Würde das Präparat Monochloressigsäure enthalten, so würde eine größere Menge Kalilauge verbraucht werden, da 1 g Monochloressigsäure = 10,58 ccm Normal-Kalilauge neutralisiert.

Ameisensäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Sättigung von Ameisensäure durch Kaliumhydroxyd erfolgt nach der nachstehenden Gleichung mit den angegebenen Gewichtsverhältnissen.



1 ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, sättigt also 0,04602 g Ameisensäure.

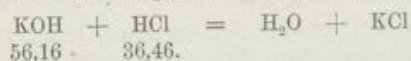
Acidum formicicum. 5 ccm der officinellen Ameisensäure sollen zur Sättigung 28–29 ccm der volum. Kalilauge erfordern. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$\begin{array}{l} 28 \times 0,04602 \text{ g} = 1,28856 \text{ g} \\ 29 \times 0,04602 \text{ g} = 1,33458 \text{ g} \end{array}$$

Unter Zugrundelegung des spez. Gewichtes 1,060–1,063 sind diese Mengen aber in rund 5,3 g Acidum formicicum enthalten, mit anderen Worten: die Ameisensäure des Arzneibuches ist rund 25%ig.

Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation der Salzsäure durch Kaliumhydroxyd geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Es entspricht daher je ein ccm der Normalkalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, stets 0,03646 g gasförmiger Salzsäure (HCl).

Acidum hydrochloricum. 5 ccm sollen zur Sättigung 38,5 ccm Normal-Kalilauge erfordern. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$38,5 \times 0,03646 = 1,40371.$$

Diese 1,40371 g HCl sind in 5 ccm = 5,62 g Acidum hydrochloricum enthalten, daher ist die Salzsäure des Arzneibuches 24,98%ig oder rund 25%ig.

Bromwasserstoff enthaltende Flüssigkeiten.

Die Neutralisation des Bromwasserstoffs durch Kaliumhydroxyd geht nach der folgenden Formel und den beigesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Es entspricht daher je ein ccm der Normal-Kalilauge, welcher 0,05616 g KOH enthält, stets 0,08097 g Bromwasserstoff HBr.

Acidum hydrobromicum. 5 ccm sollen zur Sättigung = 18,7 ccm Normal-Kalilauge verbrauchen. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$18,7 \times 0,08097 = 1,514139.$$

Diese 1,514139 g HBr sind in 5 ccm, d. i. = 6,04 g Bromwasserstoffsäure enthalten, daher enthält die Bromwasserstoffsäure des Arzneibuches = 25,06% HBr.

Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten.

Die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Salpetersäure erfolgt nach nachstehender Gleichung und den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen:



1 ccm der volum. Kalilauge entspricht daher 0,06305 g wasserfreier Salpetersäure (HNO₃). Indikator: Phenolphthaleïn.

Acidum nitricum. 5 ccm Salpetersäure sollen zur Neutralisation 22,9 ccm Normal-Kalilauge erfordern.

$$22,9 \times 0,06305 = 1,443845.$$

Diese Menge von 1,443845 g HNO₃ ist in 5 ccm = 5,765 g Acidum nitricum enthalten, daher ist das letztere 25,06%ig.

Kampfersäure enthaltende Substanz.

Da die Kampfersäure (s. S. 462) eine zweibasische Säure ist, so erfolgt die Umsetzung zwischen Kaliumhydroxyd und Kampfersäure nach folgender Gleichung in den darunter gesetzten Gewichtsverhältnissen:



1 ccm der volumetrischen Kalilauge, welcher 0,05616 g Kaliumhydroxyd enthält, sättigt daher 0,10008 g Kampfersäure.

Acidum camphoricum. 1 g Kampfersäure soll 10 ccm Normal-Kalilauge sättigen. Indikator: Phenolphthaleïn.

$$10 \times 0,10008 = 1,0008 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, daß die Kampfersäure des Arzneibuches 100,08%ig, d. h. völlig rein sein soll.

b) Alkalimetrische Analysen.

Probeflüssigkeit: *Normalsalzsäure*. 1 ccm = 0,03646 g HCl.
Indikator: Methylorange.

Bei den im nachstehenden zu besprechenden alkalimetrischen Bestimmungen bedient man sich mit Vorteil des Methylorange als Indikator. Man fügt zu der alkalischen Flüssigkeit 5–6 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Methylorangefärbung und fügt in der Kälte Salzsäure unter Umschwenken hinzu, bis die gelbe Färbung eben in Nelkenrot übergeht. Das Methylorange hat den Vorteil, daß es von Kohlensäure nicht beeinflusst wird, man braucht sich also bei der Bestimmung von Alkalikarbonaten durch die entweichende Kohlensäure nicht stören zu lassen. Wichtig ist nur, daß in der Kälte titriert wird, in heißen Lösungen ist der Indikator unbrauchbar. Durch schwache Säuren wie Essigsäure, Oxalsäure u. dergl., auch durch Schwefelwasserstoff, wird Methylorange nicht gerötet.

1. *Aqua Calcariae*. 100 ccm Kalkwasser sollen nicht weniger als 4,0 und nicht mehr als 4,5 ccm Normal-Salzsäure zur Neutralisation verbrauchen. Indikator: Methylorange. Da die Reaktion zwischen Calciumhydroxyd und Salzsäure wie folgt verläuft,

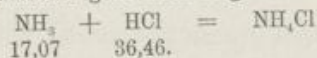


so entspricht 1 ccm der volum. Salzsäure = 0,03701 g Calciumhydroxyd. Es entsprechen daher die verbrauchten 4 ccm Salzsäure = 0,14804 g die verbrauchten 4,5 ccm = 0,166545 g Calciumhydroxyd, denn

$$\begin{array}{l} 4,0 \times 0,03701 = 0,14804 \\ 4,5 \times 0,03701 = 0,166545 \end{array}$$

100 ccm Kalkwasser sollen daher 0,14804–0,166545 g Calciumhydroxyd enthalten.

2. *Liquor Ammonii caustici*. 5 ccm desselben sollen zur Sättigung 28 bis 28,2 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen. Indikator: Methylorange. Die Reaktion zwischen Ammoniak und Salzsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



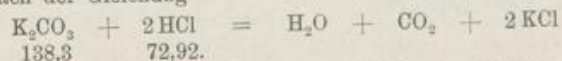
Daraus ergibt sich, daß 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,01707 g gasförmiges Ammoniak (NH₃) sättigen wird.

Den zu verbrauchenden 28 ccm entsprechen daher 0,47796 g, den zu verbrauchenden 28,2 ccm aber entsprechen 0,481374 g NH₃

$$\begin{array}{l} 28,0 \times 0,01707 = 0,47796 \text{ g} \\ 28,2 \times 0,01707 = 0,481374 \text{ g} \end{array}$$

gasförmiges Ammoniak. Da diese Menge in 5 ccm = 4,8 g des Präparates enthalten sein soll, so findet man den Gehalt der off. Ammoniakflüssigkeit an gasförmigem Ammoniak zu 9,958–10,02%, also zu rund 10%.

3. *Kalium carbonicum*. Die Umsetzung zwischen Kaliumkarbonat und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung



Daraus ergibt sich, daß 1 ccm der Normal-Salzsäure 0,06915 g reines Kaliumkarbonat sättigt. Indikator: Methylorange.

Das Arzneibuch schreibt vor, daß 1 g des reinen Kaliumkarbonats mindestens 13,7 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung verbrauchen solle.

$$13,7 \times 0,06915 = 0,947355.$$

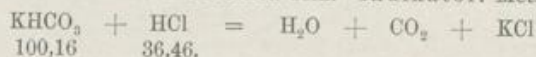
Daher enthält Kalium carbonicum mindestens 94,7355% (rund 95%) K_2CO_3 .

4. Kalium carbonicum crudum. 1 g desselben soll zur Sättigung mindestens 13 ccm der Normal-Salzsäure verbrauchen. Indikator: Methylorange.

$$13 \times 0,06915 = 0,89895 \text{ g.}$$

Daraus ergibt sich, daß die Pottasche mindestens 89,895% (rund 90%) K_2CO_3 enthalten soll.

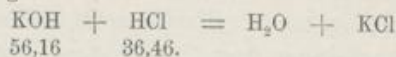
5. Kalium bicarbonicum. Zur Neutralisation von 1 g Kaliumbikarbonat sollen 10 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Indikator: Methylorange.



Daraus ergibt sich, daß 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,10016 g Kaliumbikarbonat sättigt. 10 ccm Normal-Salzsäure sättigen 1,0016 g Kaliumbikarbonat. Das Kaliumbikarbonat soll also 100,16%ig, d. h. rund 100%ig sein.

6. Kali causticum fusum. Zum Neutralisieren von 10 ccm einer Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd zu 100 ccm Wasser sollen mindestens 9 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Indikator: Methylorange.

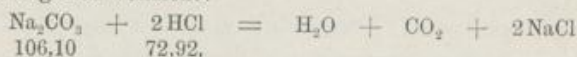
Nach der Gleichung



neutralisiert 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,05616 g Kaliumhydroxyd. 9 ccm neutralisieren ($9 \times 0,05616 = 0,50544$) also = 0,50544 g KOH. Da diese Menge in 0,56 g des Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Mindestgehalt von 90,26% KOH.

7. Natrium carbonicum. 1 g Natriumkarbonat soll zur Sättigung nicht weniger als 7 ccm Normal-Salzsäure erfordern.

Da die Umsetzung zwischen wasserfreiem Natriumkarbonat und Salzsäure nach folgender Gleichung sich vollzieht:



so sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,03646 g HCl enthält, 0,05305 g Na_2CO_3 .

Den zur Sättigung von 1 g Natriumkarbonat zu verbrauchenden 7 ccm Normal-Salzsäure entsprechen daher

$$7 \times 0,05305 = 0,37135 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Da diese Menge in 1 g Natrium carbonicum enthalten ist, so enthält dasselbe 37,135% (rund 37%) wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 .

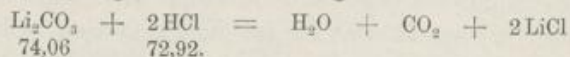
8. Natrium carbonicum siccum. 1 g desselben soll zur Sättigung nicht weniger als 14 ccm Normal-Salzsäure verbrauchen.

$$14 \times 0,05305 = 0,7427.$$

D. h. Natrium carbonicum siccum soll nicht weniger als 74,27% wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 enthalten.

9. Lithium carbonicum. 0,5 g des bei 100° C. getrockneten Salzes sollen nicht weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



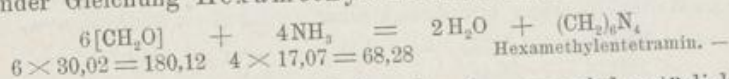
Daher sättigt 1 ccm Normal-Salzsäure, welcher 0,03646 g HCl enthält, 0,03703 g Li_2CO_3 .

$$13,4 \times 0,03703 = 0,496202 \text{ g } \text{Li}_2\text{CO}_3.$$

D. h. Lithiumkarbonat soll = 99,2404%, also rund 99% Li_2CO_3 enthalten. Würden weniger als 13,4 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, so wäre dies ein Zeichen, daß das Lithiumkarbonat durch Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat verunreinigt ist, denn um 0,03646 g Salzsäure zu sättigen, bedarf man nur 0,03703 g Li_2CO_3 , dagegen 0,05305 g Na_2CO_3 oder 0,06915 g K_2CO_3 .

Gehaltsbestimmung der Formaldehydlösung.

Formaldehydum solutum. Bringt man die wäßrige Lösung des Formaldehyds mit wäßrigem Ammoniak zusammen, so entsteht nach folgender Gleichung Hexamethylentetramin (s. S. 337):



Ist Ammoniak im Ueberschuß vorhanden, so wird natürlich nur die zur Bildung des Hexamethylentetramins erforderliche Menge Ammoniak verbraucht werden, der Rest bleibt als freies Ammoniak vorhanden. Kennt man die Menge des ursprünglich zugegebenen Ammoniaks, so wird sich die Menge des gebildeten Hexamethylentetramins und damit die Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen Formaldehyds berechnen lassen, wenn man die Menge des nach vollzogener Reaktion noch vorhandenen freien Ammoniaks bestimmen kann. Das Arzneibuch läßt die Bestimmung wie folgt ausführen:

„Werden 5 ccm Formaldehydlösung in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit eingetragen, und wird diese Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäße eine Stunde lang stehen gelassen, so müssen, nach Zusatz von 20 ccm Normal-Salzsäure und einigen Tropfen Rosolsäurelösung bis zum Eintritt der Rosafärbung wenigstens 4 ccm Normal-Kalilauge verbraucht werden.“

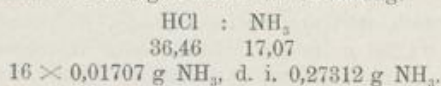
Wir müssen uns zum Verständnis dieser Bestimmung genau und ziffernmäßig klar machen, was wir mit diesen Operationen ausführen:

Wir mischen 20 ccm Wasser mit 5 ccm Formaldehydlösung, deren Gehalt wir nicht kennen und fügen 10 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Da diese das spez. Gewicht 0,96 und einen Gehalt von 10% NH_3 hat, so führen wir damit 0,96 g Ammoniak (NH_3) in unsere Bestimmung ein. Wir lassen die Flüssigkeit im wohl verstopften Glasstöpselglase 1 Stunde lang stehen, damit die oben angegebene Reaktion vollständig zu Ende geführt werden kann. Dann fügen wir 20 ccm Normalsalzsäure zu. Diese 20 ccm Normalsalzsäure enthalten 0,7292 g Chlorwasserstoff HCl. Durch diese Zugabe wird alles noch vorhandene freie Ammoniak neutralisiert und die Lösung enthält nunmehr einen Ueberschuß von freier Salzsäure, welcher nach Zugabe von Rosolsäure durch Normalkalilauge bestimmt wird. Bei Anwendung von Rosolsäure als Indikator (nicht aber auch bei anderen Indikatoren) braucht man auf das in der Lösung befindliche Hexamethylentetramin keine Rücksicht zu nehmen. Die an Hexamethylentetramin gebundene Salzsäure läßt sich (Rosolsäure als Indikator) so titrieren, als ob sie im freien Zustande gegenwärtig wäre.

Berechnung. Es wurden angewendet 5 ccm (= 5,4 g) Formaldehyd und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit (= 9,6 g Ammoniakflüssigkeit oder 0,96 g NH_3).

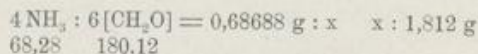
Der Ueberschuß von Ammoniak wurde durch 20 ccm Normal-Salzsäure weggenommen, und der nunmehr vorhandene Ueberschuß von Salzsäure nach den Angaben des Arzneibuches mit 4 ccm Normal-Kalilauge neutralisiert. Wir können daher der Einfachheit halber für diese 4 ccm Normal-Kalilauge direkt 4 ccm Normal-Salzsäure in Abzug bringen und annehmen, wir hätten zur Bindung des freien Ammoniaks 16 ccm Normal-Salzsäure verbraucht.

16 ccm Normal-Salzsäure sättigen nach der Gleichung.



Angewendet wurden 0,96 g NH_3 (siehe oben). Es sind also zur Bindung des Formaldehydes verbraucht worden 0,960 minus 0,27312 g, d. i. 0,68688 g NH_3 .

Wir berechnen nunmehr, welcher Menge Formaldehyd dieses verbrauchte Ammoniak entspricht:



und finden 1,812 g Formaldehyd. Da diese Menge in 5,4 g Formaldehydlösung enthalten ist, so berechnet sich nach der Gleichung

$$5,4 : 1,812 = 100 : x \quad x = 33,55$$

der Gehalt dieser Lösung an Formaldehyd, CH_2O , zu **33,55%**.

II. Jodometrische Analysen.

Jodlösungen werden von Natriumthiosulfat entfärbt unter Bildung von Natriumjodid und tetrathionsaurem Natrium



oder zusammengezogen geschrieben



Da das Natriumthiosulfat mit 5 Mol. Wasser kristallisiert, so ergibt sich als Molekulargewicht für die Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ die Zahl 248,32; das Jod hat das Atomgewicht 126,85. — Würde man also 496,64 g kristall. Natriumthiosulfat mit 253,7 g Jod zusammenbringen, so würden sich Natriumjodid und tetrathionsaures Natrium bilden, die Flüssigkeit würde nunmehr weder Natriumthiosulfat noch freies Jod enthalten, aber die geringste weiter zugesetzte Menge Jod würde nicht mehr gebunden werden, sondern könnte, da wir in der Stärkelösung ein vorzügliches Reagens auf freies Jod besitzen, mit großer Schärfe erkannt werden.

Wir besitzen aber in dieser Reaktion nicht nur eine sehr bequeme Methode, um freies Jod als solches zu bestimmen, vielmehr können wir mit ihrer Hilfe auch alle diejenigen Körper maßanalytisch bestimmen, welche aus Jodmetallen, z. B. Kaliumjodid, bestimmte Mengen von Jod zu entbinden vermögen. Dahin gehören Chlorwasser, Chlorkalk, Eisenoxydsalze und Kupfersalze u. a. m.

Liquor Jodi volumetricus. Zehntel-Normal-Jodlösung. 12,685 g reines trockenes Jod (siehe S. 45) werden in 20 g reinem Kaliumjodid und etwa 100 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird schließlich mit Wasser bis zu 1 Liter aufgefüllt. Zur Bereitung dieser Probeflüssigkeit darf nicht das officinelle Jod benützt werden, da dieses stets mit geringen Mengen Chlorjod verunreinigt ist. Reines Jod erhält man dadurch, daß man das officinelle Jod mit etwa dem gleichen Gewicht chlorfreiem Kaliumjodid zusammenreibt und die Mischung einer vorsichtigen Sublimation unterwirft. Das durch diese Sublimation gereinigte Jod wird über Schwefelsäure getrocknet. Siehe S. 45.

Liquor Natrii thiosulfurici volumetricus. Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung. 24,832 g reines kristallisiertes Natriumthiosulfat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Die Richtigkeit der Lösung ergibt sich daraus, daß 0,3 g des nach vorstehend angegebener Methode gereinigten Jods in Kaliumjodid gelöst zur Entfärbung 23,65 ccm derselben verbrauchen.

1 ccm der Natriumthiosulfatlösung enthält 0,024832 g Natriumthiosulfat, es sind also in 23,65 ccm enthalten = 0,5872768 g Natriumthiosulfat. Die dieser Menge entsprechende Menge Jod wird durch folgende Rechnung gefunden:

$$496,64 : 253,7 = 0,5872768 : x \\ x = 0,3000.$$

also genau 0,3 g Jod.

Sind beide Lösungen richtig bereitet, so muß 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung gerade hinreichen, um 1 ccm der Jodlösung zu entfärben.

Liquor Amyli cum Zinco jodato. Jodzinkstärkelösung. Zur Darstellung werden 4 g Weizenstärke, 20 g Zinkchlorid und 100 g Wasser unter Ersetzung des verdampften Wassers so lange gekocht, bis die Stärke fast vollkommen gelöst ist. Hierauf setzt man 2 g reines trockenes Zinkjodid hinzu, verdünnt mit Wasser bis zu 1 Liter und filtriert. — Diese Lösung dient an Stelle einer gewöhnlichen Stärkelösung als Indikator für die mit Jodlösung auszuführenden Analysen. Ihre Anwendung beruht darauf, daß Stärkelösung schon mit den geringsten Mengen Jod eine blaue Färbung gibt (Jodstärke), daß die entstandene Blaufärbung aber verschwindet, wenn das Jod durch Natriumthiosulfat gebunden wird. — Der Zusatz von Zinkchlorid ist vorgeschrieben, um die Stärkelösung vor Verderben zu schützen, das zugesetzte Zinkjodid hat wohl den Zweck, etwa eingetretene Zersetzung sofort anzuzeigen.

Die praktische Ausführung der im nachstehenden angeführten Bestimmungen geschieht folgendermaßen:

Liegt zur Untersuchung Jod in Substanz vor, z. B. Jodum oder Tinctura Jodi, so bringt man dieses durch Zusatz von reinem Kaliumjodid und Wasser in Lösung; hierauf fügt man etwas Jodzinkstärkelösung hinzu und läßt von der volum. Natriumthiosulfatlösung so viel hinzulaufen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit eben verschwindet. — Ist nicht Jod selbst, sondern eine Substanz zu untersuchen, welche aus Jodmetallen Jod entbindet, so setzt man derselben einen Ueberschuß von reinem jodsäurefreiem Kaliumjodid zu, verdünnt mit Wasser, fügt Jodzinkstärkelösung oder auch nur Stärkelösung hinzu und verfährt wie eben angegeben. Hervorzuheben ist, daß diese Bestimmungen ebensogut in neutraler wie in saurer Flüssigkeit ausgeführt werden können; in alkalischer Flüssigkeit sind sie jedoch nicht ausführbar. Ferner muß die Titrierung in der Kälte stattfinden, da die blaue Färbung der Jodstärke beim Erhitzen verschwindet. (Nach dem Erkalten tritt sie allerdings wieder auf.)

Jodum. 0,2 g Jod und 1,0 g Kaliumjodid werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit etwas Stärkelösung versetzt. Zum Verschwinden der entstandenen Blaufärbung sollen mindestens 15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entspricht = 0,012685 g Jod.

$$15,6 \times 0,012685 = 0,197886 \text{ g Jod.}$$

Da diese Mengen in 0,2 g des officinellen Jods enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein geforderter Gehalt von 98,943% an reinem Jod.

Tinctura Jodi. 2,0 ccm Jodtinktur sollen nach Zusatz von 25 ccm Wasser, 0,5 g Kaliumjodid und etwas Stärkelösung zur Bindung des Jods nicht weniger als 12,1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbrauchen.

$$12,1 \times 0,012685 = 0,1534885 \text{ g Jod.}$$

Da diese Menge in 1,79—1,796 g Tinct. Jodi enthalten sein soll, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 8,55—8,57% an Jod.

Aqua chlorata. Werden 25 g Chlorwasser in eine wäßrige Lösung von 1,00 g Kaliumjodid eingegossen und etwas Stärkelösung zugemischt, so sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. bis zum Verschwinden der Blaufärbung) 28,2—35,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung beruht darauf, daß aus Kaliumjodid durch Chlor in nachstehenden Verhältnissen Jod in Freiheit gesetzt wird.



Die den verbrauchten 28,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung entsprechende Jodmenge beträgt 0,357717 g, die den verbrauchten 35,3 ccm entsprechende Jodmenge beträgt 0,4477805 g.

$$28,2 \times 0,012685 = 0,357717$$

$$35,3 \times 0,012685 = 0,4477805.$$

Die diesen Jodmengen entsprechende Quantität Chlor ergibt sich durch folgende Rechnung:

$$\begin{array}{l} 126,85 : 35,45 = 0,357717 : x \\ x = 0,099969 \text{ g Chlor.} \end{array} \quad \begin{array}{l} 126,85 : 35,45 = 0,4477805 : x \\ x = 0,1251385 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Indessen hat man gar nicht nötig, diese etwas komplizierte Rechnung anzustellen. Da 126,85 g Jod = 35,45 g Chlor entsprechen, so muß die von 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung zu bindende Menge von 0,012685 g Jod = 0,003545 g Chlor entsprechen. Dieses Gewicht mit der Zahl 28,2 bzw. 35,3 (den verbrauchten Kubikzentimetern) multipliziert, ergibt gleichfalls 0,099969—0,1251385 g Chlor.

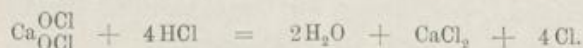
$$28,2 \times 0,003545 \text{ g} = 0,099969 \text{ g Chlor}$$

$$35,3 \times 0,003545 \text{ g} = 0,1251385 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Mengen in 25 g Chlorwasser enthalten sein sollen, so ergibt sich ein Gehalt von 3,99876—5,00554 g gasförmigem Chlor in 1000 g Chlorwasser.

Calcaria chlorata. Werden 0,5 g Chlorkalk mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert, so sollen nach Zusatz von etwas Stärkelösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jods (d. h. zum Verschwinden der Blaufärbung) mindestens 35,2 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Der Wert des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an unterchlorigsaurem Calcium. Nur dieses, nicht aber das gleichzeitig vorhandene Calciumchlorid gibt auf Zusatz von Salzsäure freies Chlor



In der Praxis berechnet man die gefundene Chlormenge nicht erst auf unterchlorigsaures Calcium, sondern gibt direkt die gefundene Menge „wirksamen Chlors“ in Prozenten an. Bei der Ausführung der Bestimmung hat man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches zu halten. Es darf nicht weniger Kaliumjodid und

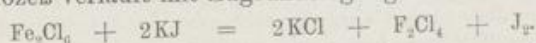
nicht mehr Salzsäure als vorgeschrieben angewendet werden. Ferner darf die Natriumthiosulfatlösung nicht zu rasch zugesetzt werden, damit sie von der vorhandenen Salzsäure nicht zersetzt wird ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$), bevor sie mit dem Jod in Reaktion treten kann. Zur Berechnung kann man die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Natriumthiosulfatlösung aus den bei Aqua chlorata angegebenen Gründen direkt mit der 1 ccm der Natriumthiosulfatlösung entsprechenden Chlormenge 0,003545 g multiplizieren.

$$35,2 \times 0,003545 \text{ g} = 0,124784 \text{ g Chlor.}$$

Da diese Menge in 0,5 g Chlorkalk mindestens enthalten sein soll, so ergeben sich für diesen 24,9568% (oder rund 25%) an „wirksamem Chlor“ als Minimalgehalt.

Bestimmungen von Eisenpräparaten.

Eisenoxydsalze (Ferrisalze) machen aus Kaliumjodid gleichfalls Jod frei. Dieser Prozeß verläuft mit Zugrundelegung von Ferrichlorid wie folgt:



Da die Verbindung Fe_2Cl_6 das Vorhandensein von 2 Atomen Fe voraussetzt, so werden je 2 Atomen Jod auch 2 Atome metallisches Eisen, also 253,7 Tl. Jod demnach 112 Tl. Eisen entsprechen. — 1 ccm der volum. Natriumthiosulfatlösung bindet 0,012685 g Jod. Dieser Menge entsprechen nach der folgenden Berechnung 0,0056 g metallisches Eisen.

$$253,7 : 112 = 0,012685 : x \\ x = 0,0056.$$

Es entspricht daher jeder bei diesen Bestimmungen verbrauchte Kubikzentimeter der volum. Natriumthiosulfatlösung 0,0056 g metallischem Eisen.

Liegen zur Bestimmung Präparate vor, welche das Eisen schon im Zustande der Oxydreihe enthalten, so kann man dieselben direkt, event. nach Zufügung von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Kaliumjodid einwirken lassen. Ist das Eisen dagegen als Oxydul vorhanden, so muß es zunächst in die Oxydreihe übergeführt werden. Das Arzneibuch läßt dies durch Kaliumpermanganat ausführen, indem man von diesem so viel zufügt, bis die Flüssigkeit schwach rot tingiert erscheint, also ein sehr geringer Ueberschuß von Kaliumpermanganat vorhanden ist. Enthält das zu bestimmende Präparat leicht oxydierbare Bestandteile, z. B. Zucker, so wird von diesen der Ueberschuß des Permanganates reduziert. Ist dies nicht der Fall, so fügt man etwas Alkohol hinzu. Dieser reduziert wohl das Permanganat zu Manganoxydul, wirkt aber auf das gebildete Eisenoxyd nicht ein. Metallisches Eisen wird natürlich erst zu Oxydulsalzen gelöst, worauf diese, wie beschrieben, in Oxydsalze übergeführt werden. — Bei der Ueberführung der Oxydulsalze in Oxydsalze ist so zu verfahren, daß man zu den Oxydulsalzlösungen so lange Kaliumpermanganatlösung zuffießen läßt, bis eine dauernde (oder bei zuckerhaltigen Substanzen) eine kurze Zeit beständige schwache, aber deutliche Rötung zu beobachten ist. Nachdem dieselbe entweder freiwillig oder nach Zu-

satz von Weingeist verschwunden ist, fügt man das Kaliumjodid zu u. s. w. Unter keinen Umständen darf das Kaliumjodid zu der noch rotgefärbten Flüssigkeit zugefügt werden, da sonst zu hohe Resultate erzielt werden würden, indem die durch das Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jodmenge mitgemessen wird.

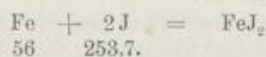
Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur schwachen bleibenden Rötung versetzt, hierauf fügt man einige Tropfen Weingeist und nach erfolgter Entfärbung 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt die Mischung 1 Stunde lang im geschlossenen Gefäße bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe.}$$

Da diese Menge in 0,1 g Eisenpulver enthalten sein soll, so ergibt sich ein geforderter Mindestgehalt von 98% metallischem Eisen (Fe).

Ferrum reductum. Man wägt in ein 100 ccm-Kölbchen genau 0,3 g fein zerriebenes reduziertes Eisen ein, übergießt mit 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 : 10) und fügt 1,5 g (genau gewogen) reines, trockenes und zerriebenes Jod hinzu. Sobald Eisen und Jod vollkommen gelöst sind, hat man Ferrojodid FeJ_2 und einen Ueberschuß von Jod in Lösung. Man füllt mit Wasser bis zu 100 ccm auf, mischt und läßt gut absetzen. Dann entnimmt man vorsichtig 50 ccm der Flüssigkeit und titriert das überschüssige Jod unter Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zurück. Es sollen nicht mehr als 10,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

Die Einwirkung des Jods auf das metallische Eisen erfolgt nach der Gleichung



Man hatte zu 0,3 g reduziertem Eisen = 1,5 g Jod hinzugegeben, damit war Jod im Ueberschuß vorhanden. Zur Bindung des Ueberschusses sollen für die Gesamtmenge der Flüssigkeit nicht mehr als 20,6 ccm (= $2 \times 10,3$ ccm) $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Diese entsprechen $20,6 \times 0,012685 \text{ g} = 0,261311 \text{ g}$ Jod. Mithin sind von dem Eisen gebunden worden $(1,50 \text{ g} - 0,261311 \text{ g}) = 1,238689 \text{ g}$ Jod.

Nach dem Ansatz $253,7 : 56 = 1,238689 : x$ $x = 0,27342 \text{ g}$ metall. Eisen findet man, daß in 0,3 g reduziertem Eisen = 0,27342 g oder mindestens 91,14% metallisches Eisen enthalten sein sollen.

Zu beachten ist, daß nach dieser Methode nur das in dem reduzierten Eisen enthaltene metallische Eisen, nicht aber der Gesamteisengehalt bestimmt wird.

Ferrum sulfuricum siccum. Die Lösung von 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure werde mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur bleibenden, schwachen Rötung versetzt. Nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist herbeigeführt werden kann, werden 2 g Kaliumjodid zugegeben und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen gelassen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 10,8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung das Vorhandensein von 0,0056 g metall. Eisen anzeigt, so entsprechen die verbrauchten 10,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung

$$10,8 \times 0,0056 \text{ g} = 0,06048 \text{ g metallisches Eisen (Fe).}$$

Da diese Menge in 0,2 g getrocknetem Ferrosulfat enthalten sein soll, so berechnet sich nach der Gleichung:

$$0,2 : 0,06048 = 100 : x \quad x = 30,24$$

für dieses ein Gehalt von 30,24% an metallischem Eisen.

Zieht man es vor festzustellen, wie viel wasserfreies Ferrosulfat FeSO_4 das Präparat enthält, so würde man folgende Rechnung anzustellen haben:

$$\begin{array}{r} \text{Fe} : \text{FeSO}_4 = 56 : 152,06 \\ \phantom{\text{Fe}} : \phantom{\text{FeSO}_4} = 30,24 : x \qquad x = 82,1 \end{array}$$

Daraus ergibt sich, daß das Präparat aus 82,1% wasserfreiem Ferrosulfat und 17,9% Wasser besteht.

Ferrum carbonicum saccharatum. 1,0 g des Präparates werde ohne Anwendung von Wärme in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 200) bis zur schwachen aber bleibenden Rötung und nach eingetretener Entfärbung mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Die so vorbereitete Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschließbaren Fläschchen 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit fügt man etwas von der volum. Stärkelösung hinzu und läßt nun Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung hinzulaufen. Es sollen hierzu 17–17,8 ccm verbraucht werden.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g metall. Eisen.}$$

$$17,8 \times 0,0056 = 0,09968 \text{ g } \quad \text{,}$$

Da diese Mengen in 1 g des Ferrum carbonicum saccharatum enthalten sind, so soll der Gehalt desselben an metallischem Eisen 9,52–9,968% betragen.

Ammonium chloratum ferratum. 1 g Eisensalmiak wird in 10 ccm Wasser unter Zusatz von 2 ccm Salzsäure gelöst. Man versetzt die Lösung mit 2 g Kaliumjodid und läßt sie bei gewöhnlicher Temperatur im Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen 4,4–4,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$4,4 \times 0,0056 \text{ g} = 0,02464 \text{ g} \quad \text{ferner} \quad 4,6 \times 0,0056 \text{ g} = 0,02576 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 1 g Eisensalmiak enthalten sein sollen, so berechnet sich für diesen ein Gehalt von 2,464–2,576% metall. Eisen (Fe).

Ferrum oxydatum saccharatum (solubile). 1,0 g des Präparates werde mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen. Nachdem Auflösung erfolgt und die rotbraune Farbe der Lösung in Gelb übergegangen ist, verdünnt man mit 20 ccm Wasser, gibt Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehenden Rötung und nach erfolgter Entfärbung 2,0 g Kaliumjodid hinzu und läßt im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wird das ausgeschiedene Jod gemessen. Es sollen zur Bindung desselben 5–5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$\begin{array}{l} 5 \times 0,0056 = 0,028 \text{ g} \\ 5,3 \times 0,0056 = 0,02968 \text{ g} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5 \\ 5,3 \end{array}} \right\} \text{ metall. Eisen.}$$

Da diese Mengen in 1,0 g Ferrum oxydatum saccharatum solubile enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an metallischem Eisen 2,8–2,968%.

Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Ferricitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glasstopfengefäße 1 Stunde lang stehen. Es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17–18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

$$17 \times 0,0056 = 0,0952 \text{ g Fe}$$

$$18 \times 0,0056 = 0,1008 \text{ g Fe.}$$

Da diese Mengen in 0,5 g des Präparates enthalten sein sollen, so ergibt sich für dasselbe ein Gehalt von 19,04–20,16% metallischem Eisen (Fe).

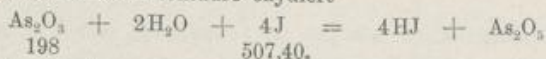
Extractum Ferri pomati. 1 g apfelsaures Eisenextrakt wird im Porzellantiegel eingäschert und das Eisen der Asche durch wiederholtes Eindunsten der letzteren mit wenig Salpetersäure und darauffolgendes Glühen vollständig in Ferrioxyd übergeführt. Man löse die Asche in 5 ccm (rauchender) heißer Salzsäure, verdünnt mit 20 ccm Wasser, fügt 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt 1 Stunde im Glasstopfen-

gefäße stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods sollen mindestens 9 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein.

$$9 \times 0,0056 \text{ g} = 0,0504 \text{ g metallisches Fe.}$$

Da diese Menge aus 1 g des Extraktes erhalten werden soll, so berechnet sich für dieses ein Mindestgehalt von 5,04% metallischem Eisen (Fe).

Arsenigsäureanhydrid. Arsenigsäureanhydrid wird unter bestimmten Bedingungen durch Chlor, Brom, Jod zu Arsensäure oxydiert



So lange also in einer Flüssigkeit Arsenigsäure vorhanden ist, wird zugesetztes Jod entfärbt werden und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärkelösung eine Blaufärbung nicht entstehen.

Dieselbe tritt erst ein, wenn alle Arsenigsäure in Arsensäure übergeführt ist. Aus der obigen Gleichung ergibt sich, daß 507,4 Tl. Jod genau 198 Tl. Arsenigsäureanhydrid zu oxydieren vermögen. Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,012685 g Jod enthält, so wird 1 ccm dieser Jodlösung

$$507,4 : 198 = 0,012685 : x \qquad x = 0,00495 \text{ g} = 0,00495 \text{ g As}_2\text{O}_3$$

oxydieren. Diese Reaktion verläuft jedoch in saurer wie in neutraler Flüssigkeit nur wenig befriedigend, sehr rasch und exakt dagegen in alkalischer Lösung. — Nun sind aber ätzende und kohlen saure Alkalien als Zusatz von vornherein ausgeschlossen, weil diese freies Jod binden, die Resultate also bei ihrer Anwendung zu hoch ausfallen würden. Dieser Uebelstand fällt jedoch weg, wenn man saure kohlen saure Alkalien anwendet. Das Arzneibuch schreibt daher folgende Verfahren vor:

Acidum arsenicosum. 0,5 g Arsenigsäureanhydrid werden mit 3 g Natriumbikarbonat in 20 ccm siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung sollen 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entfärben.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 0,05 g (der $\frac{1}{10}$ Tl. von 0,5 g) Arsenigsäure enthalten sein soll, so ergibt sich für die letztere ein Mindestgehalt von 99% As_2O_3 .

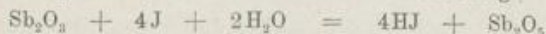
Liquor Kalii arsenicosi. 5,0 ccm Liquor Kalii arsenicosi werden mit einer kalt bereiteten Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser und wenigen Tropfen Stärkelösung gemischt. Setzt man zu dieser Flüssigkeit 10 ccm der volum. Jodlösung hinzu, so soll dieselbe entfärbt werden, durch weiteren Zusatz von 0,10 ccm der Jodlösung aber soll dauernde Blaufärbung erzielt werden.

$$10 \times 0,00495 = 0,0495 \text{ g As}_2\text{O}_3.$$

Da diese Menge in 5 ccm des Liquor Kalii arsenicosi enthalten sein soll, so ergibt sich der für diesen geforderte Gehalt an As_2O_3 zu 0,99% (also annähernd 1%).

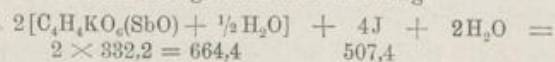
Antimonbestimmung. Tartarus stibiatus.

Das Antimonoxyd Sb_2O_3 verhält sich dem Jod gegenüber in alkalischer Lösung genau wie die arsenige Säure, d. h. es wird nach der Gleichung

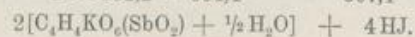


zu Antimonpentoxyd oxydiert. Diese Bestimmung muß unbedingt in einer Flüssigkeit erfolgen, welche einen Ueberschuß von Alkalibikarbonat enthält.

Man löst 0,2 g Brechweinstein und 0,2 Weinsäure (dieser Zusatz erfolgt, um das Ausfallen von basischem Antimonsalz zu verhindern) in 100 ccm Wasser, fügt 2 g Natriumbikarbonat und etwas Stärkelösung hinzu und titriert bis zur Blaufärbung. Es sollen hiezu 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung erforderlich sein. Die Einwirkung des Jods auf den Brechweinstein erfolgt nach der Gleichung



$$2 \times 332,2 = 664,4 \qquad 507,4$$

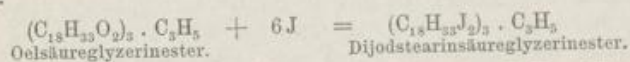


Hiernach berechnet sich, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welcher 0,012685 g Jod enthält = 0,01661 g Brechweinstein oxydieren wird. Den zu verbrauchenden 12 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entsprechen demnach ($12 \times 0,01661$) = 0,19932 g Brechweinstein, d. h. es wird für den Brechweinstein eine Reinheit von 99,66% gefordert.

X Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit der Fette und Oele.

Wie S. 382 ausgeführt worden ist, bestehen die Fette und Oele aus den Estern von verschiedenen (Fett-)Säuren mit Glycerin. Unter den Säuren sind nicht nur die gesättigten Fettsäuren der Methanreihe, sondern auch ungesättigte Säuren, z. B. Oelsäure, Leinölsäure u. s. w. vertreten (s. S. 354).

Diese ungesättigten Säuren sowohl wie auch ihre Glycerinester addieren unter günstigen Bedingungen Jod, indem sie in die Jodderivate gesättigter Säuren übergehen. Um ein Beispiel zu wählen, so nimmt das Oelsäure-Glycerinester Jod auf unter Uebergang in Dijod-Stearinsäure-Glycerinester.



Es ist klar, daß ein Fett oder Oel umso mehr Jod addieren wird, je reicher es an Oelsäureglycerinester ist. Ferner werden diejenigen Fettsäuren verhältnismäßig viel Jod aufnehmen, welche, wie die Leinölsäure, mehrere doppelte Bindungen im Molekül enthalten.

Nicht jede Jodlösung eignet sich für diese Versuche, es ist vielmehr nach den Versuchen von *Hübls* eine alkoholische, Mercurichlorid enthaltende Jodlösung anzuwenden. Man hat nach dem Arzneibuche folgende Lösungen anzuwenden:

A. Weingeistige Jodlösung. 25 g Jod werden in 500 ccm Weingeist gelöst. Nach den ausgeführten Versuchen waren in 25 ccm dieser Lösung = 1,2233302 g Jod enthalten.

B. Weingeistige Quecksilberchloridlösung. 30 g Mercurichlorid werden in 500 ccm Weingeist gelöst.

C. $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Die auf S. 540 angegebene Lösung. 1 ccm enthält 0,024832 g Natriumthiosulfat und entfärbt 0,012685 g Jod.

Da die Jodaufnahmefähigkeit der einzelnen Fette und Oele verschieden ist, aber stets ein Ueberschuß von Jod einwirken muß, so wendet man gewöhnlich eine stets gleiche Menge Jodlösung, dagegen verschiedene Mengen des zu untersuchenden Oeles etc. an. Von festen Fetten, welche stets eine niedrige Jodzahl haben, wendet man 0,5—1,0 g an, von nicht trocknenden Oelen, welche eine mittlere Jodzahl haben, 0,3—0,5 g, von trocknenden Oelen, deren Jodzahlen die höchsten sind, 0,1—0,15 g. Die Mengen sind bis auf die vierte Dezimale genau abzuwägen. Bei festen Fetten ist die Absorption zwar innerhalb 4 Stunden beendet, bei Oelen aber läßt man die Einwirkung mindestens 12 Stunden andauern.

Die praktische Ausführung des Versuches soll in einem und zwar mit Schweineschmalz ausgeführten Beispiel beschrieben werden:

In ein dünnwandiges Jodabsorptionsgefäß nach B. Fischer wurden 1,2279 g geschmolzenes Schweineschmalz genau abgewogen. Man löste das Schmalz in 15 ccm Chloroform, gab 25 ccm weingeistige Jodlösung, ferner 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung hinzu, setzte den Glasstopfen auf und stellte die Mischung während 4 Stunden an einen dunklen Ort¹⁾.

Nach dieser Zeit wurden hinzugefügt 3 g Kaliumjodid (die vom Arzneibuch vorgeschriebenen 1,5 g sind unzureichend, um das beim Zusatz des Wassers ausfallende Merkurijodid HgJ_2 in Lösung zu bringen), ferner 100 ccm Wasser. Man spülte Stopfen und Hals mit Wasser sorgfältig ab und ließ $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung zulaufen, bis die Flüssigkeit nur noch weingelb gefärbt war. Dann gab man etwas Stärkelösung hinzu und titrierte mit der $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bis zur eben eintretenden Farblosigkeit. Hierzu wurden gebraucht 33,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung. Schweineschmalz angewendet 1,2279 g.	
Zugegeben 25 ccm Jodlösung, enthaltend	1,2233302 g Jod
Zurücktitriert 33,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, enthaltend	0,4262160
	Mithin absorbiert 0,7971142

Da diese Menge (von 0,7971142 g) Jod von 1,2279 g Schweineschmalz absorbiert worden ist, so findet man das Absorptionsvermögen von 100 g Schweineschmalz nach folgendem Ansatz:

$$1,2279 : 0,7971142 = 100 : x \quad x = 64,92.$$

D. h. 100 Tl. Schweineschmalz absorbieren 64,92 Tl. Jod oder die Jodzahl des Schweineschmalzes ist zu 64,92 gefunden worden.

Unter Jodzahl oder Jodabsorptionsvermögen der Fette und Oele ist die Zahl zu verstehen, welche angibt, wie viel Prozente Jod von einem Fette oder Oele (d. h. wie viel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes oder Oeles) absorbiert werden.

III. Fällungsanalysen.

Unter diesem Namen werden diejenigen Analysen zusammengefaßt, bei welchen durch die Reaktion zwischen der zu untersuchenden Substanz und der Probeflüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Die Beendigung der Reaktionen erkennt man bei diesen Bestimmungen entweder daran, daß das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, und dies sind die unbequemerer Fälle — oder man benützt Indikatoren, welche durch auffallende Erscheinungen, z. B. durch einen Farbenwechsel, den „Endpunkt der Reaktion“ anzeigen.

¹⁾ Gleichzeitig wurde ein sog. blinder Versuch angesetzt, d. h. 15 ccm Chloroform, 25 ccm weingeistige Jodlösung und 25 ccm weingeistige Quecksilberchloridlösung (ohne Fett) wurden unter den gleichen Bedingungen angesetzt. Nach 4 Stunden wurde unter Zugabe von 3 g Kaliumjodid und 100 ccm Wasser mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Das Ergebnis war, daß in 25 ccm der Jodlösung = 1,2233302 g Jod enthalten waren.

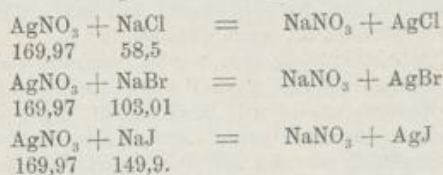
Fig. 56.



Jodabsorptionsgefäß nach B. Fischer.

Bestimmungen durch Silbernitrat und Kochsalzlösung mit Kaliumchromat als Indikator.

In einer Silbernitratlösung werden durch lösliche Chloride, Bromide oder Jodide unlösliche Halogenverbindungen des Silbers erzeugt.



Würde man also eine Lösung von 169,97 g reinem Silbernitrat mit 58,5 g Natriumchlorid oder 103,01 g Natriumbromid oder 149,9 g Natriumjodid (in Wasser gelöst) versetzen, so würden diese Lösungen aufeinander so einwirken, daß weder Silbernitrat noch die Halogenalkalien mehr vorhanden wären, sondern die unlöslichen Halogenverbindungen des Silbers und die Nitrate der Alkalien. Es würde daher das Filtrat eines solchen Reaktionsgemisches weder mit Silbernitrat noch mit Natriumchloridlösung einen Niederschlag erzeugen. In der Praxis aber wäre es recht schwierig, auf solchem Wege bei einer unbekanntem Substanz mit Genauigkeit zu entscheiden, wann der Punkt der vollkommenen Umsetzung zwischen der Silberlösung und den Halogenderivaten erreicht ist, wenn wir nicht in dem neutralen Kaliumchromat (K_2CrO_4) einen für diesen Zweck vorzüglich geeigneten Indikator besäßen. Die Anwendung desselben beruht darauf, daß in neutralen Flüssigkeiten, welche neben Kaliumchromat lösliche Salze der Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) oder der Cyanwasserstoffsäure (HCN) enthalten, durch zugefügtes Silbernitrat nicht eher das durch seine rote Farbe leicht erkennbare Silberchromat Ag_2CrO_4 entsteht, bevor nicht die Halogenwasserstoffsäuren vollständig als unlösliche Silberverbindungen ausgefällt sind. Die dauernde Bildung von rotem Silberchromat zeigt also an, daß eine Flüssigkeit die angeführten Säuren (HCl, HBr, HI, HCN) nicht mehr in Lösung enthält. Wesentlich für das Gelingen der Bestimmungen ist, daß die Flüssigkeiten neutral sind, denn das Silberchromat wird durch Basen und noch mehr durch Säuren zersetzt bzw. gelöst.

Die Probelösungen, welche das Arzneibuch zur Ausführung der nachfolgenden Analysen vorschreibt, sind sog. $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, d. h. sie enthalten im Liter nicht die Äquivalentgewichte des Natriumchlorids (58,5 g) und des Silbernitrates, sondern nur den zehnten Teil derselben, nämlich 5,85 g Natriumchlorid bzw. 16,997 g Silbernitrat.

Liquor Argenti nitrici volumetricus. Zehntelnormalsilbernitratlösung. 16,997 g geschmolzenes reines Silbernitrat werden in Wasser gelöst und zu 1 Liter aufgefüllt. Da das Silbernitrat des Handels fast durchweg ein reines ist, so kann diese Lösung, richtige Wägung und Messung vorausgesetzt, ohne weitere Prüfung

ihres Gehaltes verwendet werden bez. zur Einstellung der Natriumchloridlösung benützt werden.

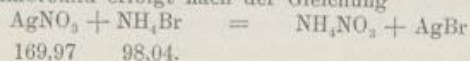
Um der volum. Silbernitratlösung ihren Gehalt zu bewahren, ist es nötig, dieselbe vor Staub und Licht möglichst geschützt aufzubewahren.

Liquor Natrii chlorati volumetricus. Zehntelnormalnatriumchloridlösung. 5,85 g reines, trockenes Natriumchlorid (Ueber die Gewinnung desselben s. S. 157) werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Der Gehalt dieser Maßflüssigkeit ist der richtige, wenn 10 ccm derselben unter Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromatlösung gerade 10 ccm der volum. Silbernitratlösung zur Hervorrufung einer schwachroten Färbung bedürfen.

Kaliumchromatlösung. 1 Tl. Kalium chromicum flavum wird in 9 Tl. Wasser gelöst. Von dieser Lösung setzt man stets die gleiche Tropfenzahl (2 bis 3 Tropfen) hinzu.

Die Ausführung der nachstehenden Bestimmungen mit diesen Lösungen geschieht in der Weise, daß man die von dem Arzneibuche vorgeschriebene Substanzmenge in Wasser auflöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung so lange von der volum. Silbernitratlösung zufließen läßt, bis schwache, aber dauernde Rotfärbung eintritt. Die Operation wird am besten unter Umrühren mit einem Glasstabe in einem Becherglase vorgenommen, welches auf einer weißen Unterlage (weißes Papier) steht. Jeder einfallende Tropfen Silbernitrat erzeugt eine kleine weiße Wolke, die von einer roten, beim Umrühren verschwindenden Zone umgeben ist. Gegen das Ende der Operation verschwindet dieselbe etwas langsamer, bis die Flüssigkeit endlich dauernd schwach rot gefärbt bleibt.

1. Ammonium bromatum. Man bereite eine Lösung, welche in 100 ccm = 3 g des scharf getrockneten Salzes enthält. 10 ccm dieser Lösung sollen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30,9 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen. — Die Reaktion zwischen Silbernitrat und Ammoniumbromid erfolgt nach der Gleichung



169,97 98,04.

Da 1 ccm der volum. Silbernitratlösung 0,016997 g Silbernitrat enthält, so wird je 1 ccm derselben die Menge von 0,009804 g Ammoniumbromid entsprechen. Die verbrauchten 30,9 ccm werden demnach

$$30,9 \times 0,009804 \text{ g} = 0,3029436 \text{ g NH}_4\text{Br}$$

ergeben. Auf Procente berechnet würde dies, da nur der zehnte Teil der abgewogenen 3 g — also 0,3 g — zur Bestimmung gelangte, einem Gehalt von 100,98% Ammoniumbromid entsprechen.

$$0,3 : 0,3029436 = 100 : x$$

$$x = 100,98.$$

Eine solche Zahl aber wäre nicht erhältlich, wenn reines Ammoniumbromid vorliegt. Die Differenz erklärt sich dadurch, daß das Arzneibuch einen geringen Gehalt an Ammoniumchlorid zuläßt. Die eben besprochene Bestimmung richtet sich nämlich gegen einen zu hohen Gehalt an Chlorverbindungen. Wären diese in größerer Menge vorhanden, so würde, da 169,97 Tl. Silbernitrat sich schon mit 53,53 Tl. Ammoniumchlorid umsetzen, eine erheblich größere Anzahl von Kubikzentimetern der Silberlösung verbraucht werden.

2. Kalium bromatum. 3,0 g des getrockneten Salzes werden in Wasser gelöst und bis zu 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung dürfen nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 25,4 ccm der volum. Silbernitrat-

lösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen. Da die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Kaliumbromid wie folgt verläuft:



so entspricht jedem Kubikzentimeter der volum. Silbernitratlösung eine Menge von 0,011911 g Kaliumbromid

$$25,4 \times 0,011911 \text{ g} = 0,3025394.$$

Da diese Menge in 0,3 g Kaliumbromid gefunden wurde, so würde sich nach dem Ansatz

$$\begin{array}{l} 0,3 : 0,3025394 = 100 : x \\ x = 100,84 \end{array}$$

für dieses ein Gehalt von 100,84% ergeben.

Diese Zahl wäre, falls reines Kaliumbromid vorläge, unmöglich zu erhalten, denn 100 Tl. Kaliumbromid können sich durch die Analyse nicht auf 100,84 Tl. vermehren. Es gilt daher auch hier das bei Ammoniumbromid Erwähnte, nämlich daß das Arzneibuch eine geringe Menge Kaliumchlorid als Verunreinigung des Präparates zuläßt. Bei Anwesenheit erheblicher Mengen Kaliumchlorid würde, da von diesem schon 74,6 Tl. zur Bindung von 169,97 Tl. Silbernitrat genügen, eine beträchtlich größere Anzahl von Kubikzentimetern der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht werden.

3. Natrium bromatum. 3,0 g scharf getrocknetes Natriumbromid werden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung, mit 2–3 Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, sollen nicht mehr als 29,3 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbrauchen.

Die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Natriumbromid erfolgt nach der Gleichung:



Es werden demnach 1 ccm der volum. Silbernitratlösung — in welchem 0,016997 g AgNO_3 enthalten sind = 0,010301 g Natriumbromid entsprechen.

$$29,3 \times 0,010301 = 0,3018193 \text{ g NaBr.}$$

Da diese Menge in 0,3 g des officinellen Präparates enthalten sein soll, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 100,60% an reinem Natriumbromid. Läge eine erheblichere Verunreinigung durch Chlor vor, so würde eine beträchtlich größere Anzahl von Kubikzentimetern der volum. Silbernitratlösung verbraucht werden.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumchloridlösung versetzt, so sollen nach Zusatz von 3–4 Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 0,5–1,00 ccm der volum. Silbernitratlösung zur dauernden Rotfärbung verbraucht werden. — Das Arzneibuch läßt mit den 20 ccm Natriumchloridlösung einen kleinen Ueberschuß von Natriumchlorid zufügen und mißt denselben mit der Silbernitratlösung zurück. Es muß daher bei der Berechnung die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung von der Natriumchloridlösung abgezogen werden.

Dies ergäbe dann 19–19,5 ccm Natriumchloridlösung.



Da 1 ccm Natriumchloridlösung 0,00585 g NaCl enthält, so entsprechen jedem verbrauchten Kubikzentimeter derselben 0,016997 g Silbernitrat.

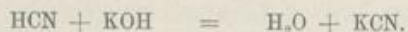
$$\begin{array}{l} 19 \times 0,016997 = 0,322943 \text{ g } \text{AgNO}_3 \\ 19,5 \times 0,016997 = 0,3314415 \text{ g } \end{array}$$

Da diese Mengen in 1,0 g des Präparates enthalten sein sollen, so beträgt der geforderte Gehalt desselben an Silbernitrat (AgNO_3) 32,29–33,14%.

Aqua Amygdalarum amararum. 25 ccm Bittermandelwasser werden mit 100 ccm Wasser verdünnt, hierauf mit 1 ccm Kalilauge versetzt. Man läßt nun unter

dauerndem Bewegen der Flüssigkeit so lange $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende weißliche Trübung eingetreten ist. Hierzu sollen mindestens 4,5 ccm und höchstens 4,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung erforderlich sein.

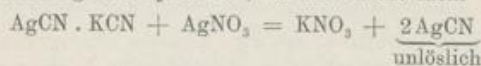
Diese Bestimmung beruht auf folgenden Tatsachen: Durch den Zusatz der Kalilauge zu dem Bittermandelwasser wird die Cyanwasserstoffsäure desselben zu Cyankalium gebunden.



Das Cyankalium ist zunächst in einem gewissen Ueberschuß vorhanden. Läßt man nun tropfenweise $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, so bildet sich allerdings weißes unlösliches Silbercyanid AgCN, aber dasselbe wird, so lange ein Ueberschuß von Cyankalium vorhanden ist, unter Bildung des löslichen Doppelsalzes Silbercyanid-cyankalium AgCN.KCN in Lösung gehalten.

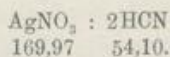


Sobald alle vorhandene Cyanwasserstoffsäure zur Bildung dieses löslichen Doppelsalzes verbraucht ist, erzeugt eine weitere zufließende Menge von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Cyansilber, der nun nicht mehr

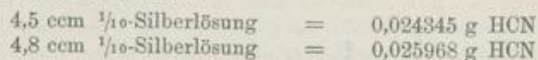


in Lösung gebracht werden kann, weil kein ungebundenes Cyankalium mehr da ist. Dieser Punkt, wo also eine bleibende Trübung auftritt, wird als Endreaktion angenommen. — Ein Ueberschuß von Kalilauge schadet übrigens nichts.

Für die Berechnung ist wesentlich die Tatsache, daß 1 Mol. $\text{AgNO}_3 = 2$ Mol. HCN entspricht



Daher zeigt 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung = 0,00541 g Cyanwasserstoff HCN an. Es entsprechen demnach:



Da diese Mengen in 25 ccm Bittermandelwasser enthalten sein sollen, so ergibt sich für dieses ein Gehalt von 0,09738—0,103872 g in 100 ccm oder unter Berücksichtigung des spez. Gewichts von 0,970—0,980 ein Gehalt von rund 0,1 % HCN.

Bestimmungen durch Silbernitrat bzw. Rhodansalzlösungen in salpetersaurer Flüssigkeit nach Volhard.

Die Halogenbestimmung durch Titrieren mit Silbernitrat ist bei Benützung von Kaliumchromat als Indikator nur in neutraler Flüssigkeit möglich. Aus diesem Grunde ist die Anwendung dieser Methode einigermaßen beschränkt.

Die Volhardsche Methode zur Bestimmung der Halogene wird in salpetersaurer Lösung ausgeführt. Sie beruht darauf, daß in salpetersaurer Lösung das Silbernitrat durch Rhodanammonium (Ammoniumsulfocyanid) als weißes Silberrhodanid ausgefällt wird. Fügt man also zu einer freien Salpetersäure enthaltenden Silbernitratlösung etwas Eisensulfat (als Indikator), so tritt auf Zusatz von Ammoniumrhodanid nicht eher die für das Ferrirhodanid charakteristische Rotfärbung ein, als bis alles Silber in der Form von Silberrhodanid ausgefällt ist und nunmehr eine kleine

Menge Ammoniumrhodanid unzersetzt in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eigentlich bestimmt man also bei der Volhardschen Methode immer das überschüssig vorhandene Silber.

Hat man also z. B. ein Chlorid zu bestimmen, so fügt man zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eine gemessene, überschüssige Menge Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zu. Es scheidet sich nunmehr Silberchlorid unlöslich ab und man bestimmt das noch vorhandene Silbernitrat, indem man Ferrisulfat zufügt und Ammoniumrhodanidlösung (von bekanntem Gehalt) bis zur Rotfärbung zuzufügen läßt.

Die Reaktion zwischen Silbernitrat und Ammoniumrhodanid verläuft nach der folgenden Gleichung

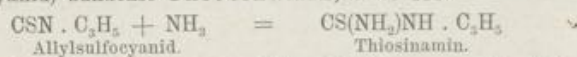


Man benützt daher zur Ausführung der Methode folgende Lösungen:

1. $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung. Dieselbe Lösung wie bei der Titrierung mit Kaliumchromat als Indikator, 16,997 g Silbernitrat in 1 Liter enthaltend.
2. $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung. In 1 Liter = 7,618 g Ammoniumrhodanid $\text{CNS} \cdot \text{NH}_4$ enthaltend.
3. Ferriammoniumsulfatlösung. 1 Tl. des Salzes $\text{Fe} \cdot \text{NH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ wird in einer Mischung von 8 Tl. Wasser und 1 Tl. verdünnter Schwefelsäure gelöst.

Das Arzneibuch läßt mit Hilfe der Volhardschen Methode nicht Halogene bestimmen, sondern benützt die Methode zur maßanalytischen Bestimmung einiger Schwefelpräparate, nämlich der Senfölpäparate.

Oleum Sinapis. Man stellt zunächst eine Lösung von 1 Tl. Senföl in 49 Tl. Spiritus (also Spiritus Sinapis) dar. 5 ccm dieser Lösung bringt man in einen 100 ccm-Meßkolben, fügt 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung sowie 10 ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu und läßt im verschlossenen Gefäße unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. — Es entsteht nunmehr durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Senföl (Allylsulfocyanid) zunächst Thiosinamin, s. S. 414.



Letzteres wird durch Einwirkung von Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung in Allylcyanamid und Schwefelwasserstoff gespalten.



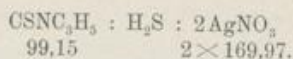
Der Schwefelwasserstoff aber verbindet sich mit dem gegenwärtigen Silbersalz zu unlöslichem Silbersulfid Ag_2S . Man findet die Menge des als Schwefelsilber ausgefallenen Silbers, indem man die Menge des noch in der Lösung befindlichen Silbers bestimmt. Zu diesem Zwecke verfährt man wie folgt:

Man füllt nach 24stündigem Stehen mit Wasser bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt 50 ccm des klaren Filtrats, fügt 6 ccm Salpetersäure sowie 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung hinzu und titriert mit der $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Es sollen hiezu 16,6—17,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammoniumlösung erforderlich sein.

Für die Berechnung ist folgendes zu überlegen: Man hatte nur die Hälfte der Reaktionsflüssigkeit entnommen. Für die gesamte Menge von 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung wurden 33,2—34,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung verbraucht. Es sind daher zur Bildung von Silbersulfid 16,8—15,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht worden.

Aus den obigen Gleichungen aber geht hervor, daß 1 Mol. Allylsulfocyanid =

1 Mol. Schwefelwasserstoff liefert und daß dieses hinreicht, um 2 Mol. Silbernitrat in Silbersulfid überzuführen.



Hieraus ergibt sich, daß 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung (welcher 0,016997 g Silbernitrat enthält) = 0,0049575 g Allylsulfocyanid entspricht.

$$\begin{array}{r} 16,8 \times 0,0049575 \text{ g} = 0,083286 \text{ g Allylsulfocyanid} \\ 15,6 \times 0,0049575 \text{ g} = 0,077337 \text{ g Allylsulfocyanid.} \end{array}$$

Die Lösung von 1 Tl. Senföl in 49 Tl. Spiritus hat ein spez. Gewicht von 0,840. Die in Arbeit genommenen 5 ccm der Mischung wiegen also 4,2 g und sollen 0,084 g Senföl enthalten. — Es berechnet sich hienach, daß durch das Arzneibuch ein Gehalt von 92,6—99,7% Allylsulfocyanid für das Senföl gefordert wird.

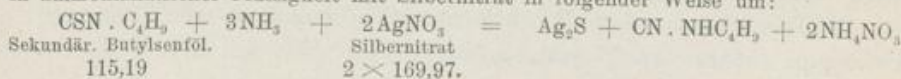
Spiritus Sinapis. Die Bestimmung ist die gleiche wie die für das Senföl angegebene, da der Unterschied nur darin besteht, daß beim Senföl mit ad hoc hergestelltem Senfsspiritus gearbeitet wird.

Charta sinapisata. Man bringt 100 qcm in kleine Streifen zerschnittenes Senfpapier in einen Kolben, übergießt mit 50 ccm Wasser von 20—25°, läßt zur Entwicklung des Senföles 10 Minuten lang stehen, gibt 10 ccm Weingeist und 2 ccm Olivenöl zu und destilliert 20—30 ccm in einen 100 ccm-Kolben ab, der mit 10 ccm Ammoniak beschickt ist. Man fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung zu, fällt mit Wasser bis zur Marke auf und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen. Dann entnimmt man 50 ccm des klaren Filtrates, fügt 6 ccm Salpetersäure und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung zu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung. Von dieser sollen zum Eintritt der Rotfärbung nicht mehr als 3,8 ccm erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates benützt wurde, so würden für die Gesamtflüssigkeit 7,6 ccm $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung verbraucht werden. Zur Bildung von Silbersulfid sind demnach 2,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung verbraucht worden. Wie oben begründet worden ist, zeigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, = 0,0049575 g Allylsulfocyanid an.

Den mindestens zu verbrauchenden 2,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung entsprechen demnach $2,4 \times 0,0049575 \text{ g}$ oder 0,011898 g Allylsulfocyanid, d. h. aus 100 qcm Senfpapier sollen mindestens 0,011898 g Allylsulfocyanid entwickelt werden.

Spiritus Cochleariae. Der wirksame Bestandteil des Löffelkrautöles bezw. des Löffelkrautspiritus ist das sekundäre Butylsenföl $\text{CSN} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$. Dieses setzt sich in ammoniakalischer Flüssigkeit mit Silbernitrat in folgender Weise um:



Nach dieser Gleichung entspricht 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung, welcher 0,016997 g Silbernitrat enthält = 0,0057595 g sekundärem Butylsenföl.

Ausführung. Man bringt in einen 100 ccm-Kolben 50 ccm Löffelkrautspiritus, sowie 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit und läßt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Dann füllt man zur Marke auf und filtriert durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrates versetzt man mit 3 ccm Salpetersäure, sowie 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Normalammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung. Hierzu sollen 2,2—2,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein.

Da nur die Hälfte des Filtrates verarbeitet worden ist, würden für die Gesamtflüssigkeit 4,4—5 ccm verbraucht werden, d. h. zur Bildung von Silbersulfid sind 5—5,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung verbraucht worden. — Da 1 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung = 0,0057595 g sekundäres Butylsenföl anzeigt, so entsprechen den 5 bezw. 5,6 ccm der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung folgende Mengen:

$$\begin{array}{r} 5 \times 0,0057595 \text{ g} = 0,0287975 \text{ g sekundäres Butylsenföl} \\ 5,6 \times 0,0057595 \text{ g} = 0,0322532 \text{ g sekundäres Butylsenföl.} \end{array}$$

Da diese Mengen in 50 ccm Löffelkrautspiritus enthalten sein sollen, so berechnet sich für diesen ein Gehalt von 0,057595—0,0645064 g sekundärem Butylsenföl in 100 ccm.

Stöchiometrische Berechnungen.

Unter Stöchiometrie — von στοιχείον Grundstoff und μέτρον messen — verstehen wir die Lehre von denjenigen Gesetzen, nach welchen die Vereinigung von Körpern zu neuen Verbindungen, oder aber die Scheidung von zusammengesetzten Stoffen in ihre einfacheren Bestandteile vor sich geht. — Stöchiometrische Berechnungen sind daher solche, durch welche wir ermitteln können, in welchen Verhältnissen die eben angeführten Vorgänge, d. h. die Vereinigung oder Scheidung von Körpern, vor sich gehen.

Die Stöchiometrie beruht auf zwei Fundamentalsätzen der Chemie:

1. Die Materie ist unzerstörbar; sie kann wohl ihre Form, ihren Zustand ändern, aber sie kann nicht verschwinden oder verloren gehen. Ebensovienig aber kann sie aus sich selbst an Gewicht zunehmen, d. h. sich vermehren. Für jede Zunahme muß sich irgend eine Ursache auffinden lassen, denn aus Nichts kann nicht Etwas werden (Aus Nichts wird Nichts — *Aristoteles*).

2. Die chemischen Reaktionen (Verbindungen oder Trennungen) erfolgen stets nach unabänderlichen Gewichtsverhältnissen oder Multiplen derselben.

Wenn dieser Satz vollkommen richtig ist, und das Gegenteil ist bisher nicht erwiesen, wenn ferner die unabänderlichen Verhältnisse, nach denen die Verbindungen oder Scheidungen der Körper vor sich gehen, für jeden einzelnen Stoff festgestellt sind, so ist es klar, daß wir in der Lage sein müssen, durch Rechnung bestimmen zu können, in welchem Verhältnis die bei der Scheidung eines Körpers sich ergebenden einfacheren Bestandteile desselben auftreten müssen, und in welchen Verhältnissen wir einfachere Körper zusammenbringen müssen, um einen bestimmten zusammengesetzten Körper in bestimmter Menge zu erhalten.

Ist dieses Ziel bisher auch noch nicht für alle Körper im weitesten Sinne erreicht worden, so sind wir doch gegenwärtig im stande, solche Voraussagen für eine ganze Anzahl namentlich der praktisch wichtigsten Stoffe zu machen, und es ist kein Zweifel, daß im Verlaufe der Zeit das Gleiche in der Tat für alle Körper wird erreicht werden.

Die stöchiometrischen Berechnungen setzen neben der absoluten Vertrautheit im Rechnen, namentlich mit der Regeldetri und mit Dezimalbrüchen, eine vollkommene Kenntnis der einschlägigen Reaktionen voraus. In allen Fällen geht man am sichersten zu Werke, wenn man sich zunächst die Fragestellung durchaus klar macht, alsdann die Reaktionsgleichung zu Papier bringt und dann für die einzelnen Symbole die ihnen zukommenden Zahlen einsetzt.

Bei Verbindungen ist die Summe der Gewichte der in ihnen enthaltenen Atome gleich dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen.

So ist z. B. die Salzsäure ClH aus 1 Atom Cl und 1 Atom H zusammengesetzt. Wir finden ihr Molekulargewicht, indem wir die Atomgewichte dieser Elemente addieren:

$$\begin{array}{r} \text{Cl} = 35,45 \\ \text{H} = 1,01 \\ \hline 36,46 = \text{Molekulargewicht von HCl.} \end{array}$$

In gleicher Weise berechnet sich das Molekulargewicht der Schwefelsäure H_2SO_4 zu 98,08

$$\begin{array}{r} \text{H}_2 = 2,02 \\ \text{S} = 32,06 \\ \text{O}_4 = 64 \\ \hline 98,08 \end{array}$$

das des kohlensauren Natriums Na_2CO_3 zu 106,10

$$\begin{array}{r} \text{Na}_2 = 46,10 \\ \text{C} = 12 \\ \text{O}_3 = 48 \\ \hline 106,10 \end{array}$$

Wenn wir nun, wie dies in einigen Beispielen sogleich geschehen soll, in den Gleichungen für die Formeln die betreffenden Atom- und Molekulargewichte einsetzen, so müssen wir in allen Fällen darauf achten, daß wir auch wirklich mit denjenigen Größen arbeiten, welche wir durch die Zahlen ausdrücken. Wenn wir beispielsweise durch Rechnung finden, daß wir zu irgend einer Operation 36,46 g Salzsäure HCl bedürfen, so müssen wir im Gedächtnis behalten, daß die Verbindung HCl gasförmige Salzsäure ist, von welcher unsere offiz. Salzsäure nur 25% enthält. Wir müssen daher zur Erlangung eines richtigen Resultates die vierfache Menge der officinellen Säure, also 145,84 g, anwenden, denn erst diese Menge enthält 36,46 g der Verbindung HCl .

Haben wir ferner bei irgend einer Operation 106,10 g Natriumkarbonat Na_2CO_3 anzuwenden, so würden wir einen Fehler begehen, wenn wir etwa 106,10 g der kristallisierten Soda anwenden wollten. Diese kristallisiert mit 10 Mol. Wasser ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$) und erst 286,3 g derselben enthalten 106,1 g der Verbindung Na_2CO_3 .

Für die im nachfolgenden angeführten Beispiele sind die auf S. 15 dieses Buches wiedergegebenen revidierten Atomgewichte benützt worden. Die Rechnungen werden durch Anwendung gebrochener Zahlen freilich etwas umständlicher, indessen sind diese Atomgewichte einmal von dem Arzneibuche vorgeschrieben, sie müssen also, wenn man nicht in unabsehbare Schwierigkeiten geraten will, auch angewendet werden. — Uebrigens gewöhnt sich der Schüler auch leicht an das Rechnen mit mehrstelligen Zahlen und endlich kann er seine Rechnungen wesentlich vereinfachen durch Benützung der Logarithmen. Wir würden es für einen offenbaren Gewinn erachten, wenn die jüngeren Fachgenossen durch die „revidierten Atomgewichte“ mehr als bisher angeregt werden würden, das Rechnen mit Logarithmen zu pflegen.

Beispiele.

1. Wieviel Kochsalz und Schwefelsäure wird gebraucht, um 1000 g offizineller Salzsäure darzustellen?

Die offiz. Salzsäure ist eine 25%ige wäßrige Auflösung von gasförmiger Salzsäure (HCl) in Wasser. Wir brauchen also nur 250 g wasserfreier Salzsäure darzustellen und diese in 750 g Wasser einzuleiten.

Die Gewinnung der Salzsäure geschieht nach der Gleichung



Es entsteht also stets 1 Mol. Salzsäure aus 1 Mol. Kochsalz, oder jedes gebildete Molekül Salzsäure setzt das Vorhandensein eines Moleküls Kochsalz voraus. Wir berechnen also zunächst, wieviel Kochsalz wir für 250 g HCl bedürfen.

$$\begin{array}{l} \text{HCl} : \text{NaCl} = 250 : x \\ 36,46 \quad 58,5 \\ x = 401 \text{ g Kochsalz.} \end{array}$$

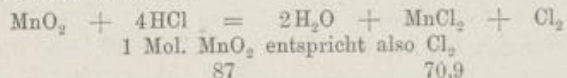
Nachdem wir diese Zahl gefunden, ist es uns eine geringe Mühe, zu berechnen, wieviel Schwefelsäure wir für die 401 g Kochsalz anwenden müssen.

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 401 : x \\ 58,5 \quad 98,08 \\ x = 672 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Die gefundene Zahl 672 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100%ige Schwefelsäure; benützen wir zur Darstellung gewöhnliche, z. B. englische Schwefelsäure, so müssen wir dem Wassergehalt derselben Rechnung tragen. Da derselbe etwa 5%, also rund $\frac{1}{20}$ beträgt, so werden wir $\frac{1}{19}$ der 672 g, also etwa 36 g zuzählen müssen, mithin 401 g Kochsalz und 708 g englische Schwefelsäure anwenden.

2. Wieviel Liter Chlorgas können wir mit 100 g Braunstein gewinnen?

Die Entwicklung des Chlors durch Braunstein (Mangansuperoxyd) findet in nachstehender Formel ihren Ausdruck:



Wir machen daher folgenden Ansatz:

$$\begin{array}{l} \text{MnO}_2 : \text{Cl}_2 = 100 : x \\ 87 \quad 70,9 \\ x = 81,5 \text{ g Chlor.} \end{array}$$

Da 1 Liter Chlorgas bei 760 mm Druck und 0° C. = 3,173 g wiegt, so wird die erhaltene Menge unter denselben Verhältnissen einem Volumen von 25,7 Litern entsprechen.

Die angestellte Rechnung aber bezieht sich auf ganz reines, 100%iges Mangan-superoxyd. Der Braunstein des Handels enthält jedoch in der Regel nur 60% MnO_2 . Wir werden daher unsere Rechnung dahin modifizieren müssen, daß wir entweder für die Zahl 100 in der obigen Gleichung direkt 60 einsetzen oder das Resultat auf 60%igen Braunstein umrechnen. 100%iges MnO_2 würde uns 81,5 g Chlor geben, wieviel 60%iges?

$$100 : 81,5 = 60 : x$$

$$x = 48,90 \text{ g Chlor.}$$

$$48,90 \text{ g Chlor} = 15,4 \text{ Liter bei 760 mm B. und } 0^\circ \text{ C.}$$

3. Wieviel Kaliumbromid wird aus 200 g Brom erhalten?

Betrachten wir die Symbole des Broms und des Kaliumbromids Br und KBr, so sehen wir, daß jedes Atom Brom je einem Mol. Kaliumbromid entspricht. Wir machen daher den Ansatz:

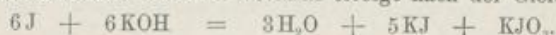
$$\text{Br} : \text{KBr} = 200 : x$$

$$79,96 \quad 119,11$$

$$x = 298 \text{ g Kaliumbromid.}$$

4. Wieviel Jod werden wir für 100 g festes Aetzkali brauchen und wieviel Kaliumjodid wird gewonnen werden?

Die Reaktion zwischen Jod und Aetzkali erfolgt nach der Gleichung:



Das gebildete jodsäure Kalium wird durch Glühen mit Kohle gleichfalls in Kaliumjodid umgewandelt, so daß schließlich aus 6KOH mit 6J auch 6KJ resultieren. Wir machen daher nachstehenden Ansatz:

$$\text{KOH} : \text{J} = 100 : x$$

$$56,16 \quad 126,85$$

$$x = 226 \text{ g Jod.}$$

Um zu finden, wie viel Kaliumjodid erhalten werden wird, erinnern wir uns, daß je 1 Mol. KOH auch 1 Mol. KJ liefert.

$$\text{KOH} : \text{KJ} = 100 : x$$

$$56,16 \quad 166$$

$$x = 296 \text{ g Kaliumjodid.}$$

5. Wieviel Schwefligsäureanhydrid läßt sich aus 100 g Schwefel erhalten?

Die Verbrennung des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid erfolgt nach nachstehender Gleichung:



Es entspricht daher jedem Atom Schwefel je 1 Molekül SO_2 .

Die aus 100 g Schwefel gebildete Menge SO_2 erfahren wir durch folgenden Ansatz:

$$\text{S} : \text{SO}_2 = 100 : x$$

$$32,06 \quad 64,06$$

$$x = 199,8 \text{ g Schwefligsäureanhydrid.}$$

6. Wieviel officinelle Salpetersäure läßt sich aus 1 kg Natronsalpeter gewinnen?

Die Salpetersäure wird durch Destillation von Natronsalpeter mit Schwefelsäure gewonnen.



$$85,09$$

$$63,05$$

85,09 Tl. Natronsalpeter ergeben 63,05 Tl. Salpetersäure; diejenige Menge HNO_3 , welche aus 1000 g Natronsalpeter erhalten werden kann, erfahren wir durch nachstehende Rechnung:

$$85,09 : 63,05 = 1000 : x$$

$$x = 741 \text{ g HNO}_3.$$

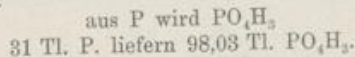
Die Salpetersäure des Arzneibuches ist aber nicht wasserfreie Salpetersäure von der Formel HNO_3 , sondern sie ist eine Auflösung von 25 Tl. dieser Verbindung in 75 Tl. Wasser; wir müssen daher berechnen, wie viel 25%ige Säure 741 g der Verbindung HNO_3 ergeben.

$$25 : 100 = 741 : x$$

$$x = 2964 \text{ g Acidum nitricum (25\%).}$$

7. Wieviel officinelle Phosphorsäure läßt sich aus 100 g Phosphor gewinnen?

Die Darstellung der Phosphorsäure erfolgt durch Oxydation von Phosphor bei Anwesenheit von Wasser:



Wir berechnen nun, wieviel PO_4H_3 100 g Phosphor liefern müssen.

$$\begin{array}{l} \text{P : PO}_4\text{H}_3 = 100 \text{ g P : } x \\ 31 : 98,03 = 100 : x \\ x = 316 \text{ g PO}_4\text{H}_3. \end{array}$$

Die officinelle Phosphorsäure aber enthält nur 25% der Verbindung PO_4H_3 ; wir müssen also berechnen, wie viel 316 g PO_4H_3 uns von solcher 25%igen Phosphorsäure liefern werden.

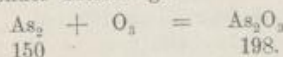
$$25 : 100 = 316 : x$$

$$x = 1264 \text{ g Phosphorsäure (von 25\%).}$$

Einfacher erhält man dasselbe Resultat durch Multiplikation von 316 mit 4.

8. Wieviel Arsenigsäureanhydrid wird durch Verbrennen von 50 g metall. Arsen gewonnen?

Die Bildung des Arsenigsäureanhydrides (Acidum arsenicosum) aus metallischem Arsen erfolgt nach nachstehender Gleichung:



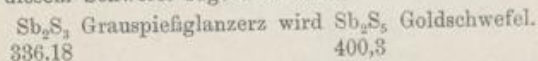
Es geben also 150 Tl. Arsenmetall 198 Tl. Arsenigsäureanhydrid; wieviel geben 50 g Arsenmetall?

$$150 : 198 = 50 : x$$

$$x = 66 \text{ g Arsenigsäureanhydrid (As}_2\text{O}_3\text{).}$$

9. Wieviel Goldschwefel können 500 g Grauspießglanzerz liefern?

Die Darstellung des Goldschwefels aus dem Grauspießglanzerz (Sb_2S_3) läuft darauf hinaus, daß diesem Schwefel zugeführt wird.



Dabei ergeben 336,18 Tl. Grauspießglanzerz 400,3 Tl. Goldschwefel; wieviel ergeben 500 g Grauspießglanzerz?

$$336,18 : 400,3 = 500 : x$$

$$x = 595 \text{ g Goldschwefel.}$$

Eine solche Ausbeute wird jedoch in der Praxis niemals erreicht werden, da einmal das angewendete Grauspießglanzerz niemals ganz rein ist und ferner bei der Darstellung des Schlipfeschen Salzes die Mutterlaugen, um vorhandenes Arsen zu beseitigen, weggegossen werden.

10. Wieviel Kochsalz kann aus 500 g kristallisierter Soda erhalten werden und wieviel officinelle Salzsäure wird dazu gebraucht?

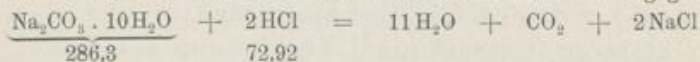
Bei dieser Berechnung ist im Auge zu behalten, daß die Soda mit 10 Mol. Wasser kristallisiert. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt, ihr Molekulargewicht ist daher = 286,3. — Wir berechnen zuerst, wie viel Kochsalz erhalten werden wird. Der Reaktionsvorgang läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



286,3 Tl. Soda liefern also 117 Tl. Kochsalz; wieviel müssen 500 g Soda liefern?

$$\begin{aligned} 286,3 : 117 &= 500 : x \\ x &= 204 \text{ g Kochsalz.} \end{aligned}$$

Um nun zu erfahren, wieviel Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen 500 g Soda erforderlich ist, müssen wir uns nochmals das Reaktionsschema vergegenwärtigen.



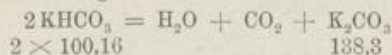
Wir ersehen aus dieser Gleichung, daß zur Umwandlung von 286,3 Tl. krist. Soda in Kochsalz 72,92 Tl. Salzsäure (HCl) erforderlich sind; wieviel werden also 500 g Soda verbrauchen?

$$\begin{aligned} 286,3 : 72,92 &= 500 : x \\ x &= 127,4 \text{ g HCl.} \end{aligned}$$

Indessen müssen wir uns bewußt bleiben, daß die Verbindung HCl nicht identisch ist mit der von dem Arzneibuch aufgenommenen Salzsäure. Wollen wir diese letztere benützen, so müssen wir, da sie nur 25% HCl enthält, die gefundenen 127,4 g mit 4 multiplizieren. Wir erreichen also unseren Zweck entweder mit 127,4 g gasförmiger oder mit 509,6 g officineller Salzsäure.

11. Wieviel Kaliumkarbonat kann aus 500 g Kaliumbikarbonat gewonnen werden?

Beim Erhitzen geht das Kaliumbikarbonat unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser nach folgender Gleichung in Kaliumkarbonat über:



Es werden also 200,32 Tl. Kaliumbikarbonat 138,3 Tl. Kaliumkarbonat liefern; wieviel werden 500 g Kaliumbikarbonat ergeben?

$$\begin{aligned} 200,32 : 138,3 &= 500 : x \\ x &= 345 \text{ g Kaliumkarbonat.} \end{aligned}$$

12. Was bedeutet die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches bei Kali causticum fustum: „Kocht man eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 15 ccm Kalkwasser und filtriert, so soll das Filtrat, in überschüssige Salpetersäure gegossen, Gasblasen nicht entwickeln?“

Diese Prüfungsvorschrift soll den Gehalt des Kaliumhydroxyds an Kaliumkarbonat begrenzen. Etwa vorhandenes Kaliumkarbonat nämlich setzt sich mit dem Calciumhydroxyd des Kalkwassers nach folgender Gleichung um:



Da (nach S. 536) 15 ccm Kalkwasser = 0,0222–0,0249 g Calciumhydroxyd enthalten, so hätte man folgende Ansätze zu machen:

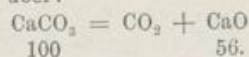
$$\text{a) } 74,02 : 138,3 = 0,0222 : x \quad x = 0,0415 \text{ g K}_2\text{CO}_3$$

$$\text{b) } 74,02 : 138,3 = 0,0249 : x \quad x = 0,0465 \text{ g "}$$

Da diese Mengen in 1,0 g Kaliumhydroxyd enthalten sein dürfen, so ergibt sich für dieses ein zulässiger Höchstgehalt von 4,15—4,65% Kaliumkarbonat.

13. Wieviel Aetzkalk kann aus 1000 g Marmor erhalten werden?

Marmor, welcher fast reines Calciumkarbonat ist, geht beim Glühen nach folgender Gleichung in Aetzkalk über:

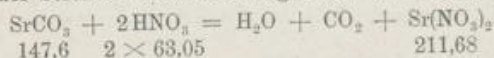


100 Tl. Marmor geben daher 56 Tl. Aetzkalk; wieviel Aetzkalk geben 1000 g Marmor?

$$\begin{array}{l} 100 : 56 = 1000 : x \\ x = 560 \text{ g Aetzkalk.} \end{array}$$

14. Wieviel Salpetersäure wird gebraucht, um 500 g Strontiumkarbonat in Strontiumnitrat umzuwandeln, und wieviel wird von der letzteren (wasserfreien) Verbindung erhalten?

Die Bildung des Strontiumnitrates erfolgt nach der Gleichung:



Wir ersehen aus derselben, daß 147,6 Tl. Strontiumkarbonat 211,68 Tl. Strontiumnitrat ergeben; wieviel wird aus 500 g Strontiumkarbonat gewonnen werden?

$$\begin{array}{l} 147,6 : 211,68 = 500 : x \\ x = 717 \text{ g Strontiumnitrat.} \end{array}$$

Aus derselben Gleichung erfahren wir, daß zur Sättigung von 147,6 Tl. Strontiumkarbonat 126,1 Tl. Salpetersäure (HNO₃) erforderlich sind; wieviel Salpetersäure (HNO₃) werden 500 g Strontiumkarbonat verbrauchen?

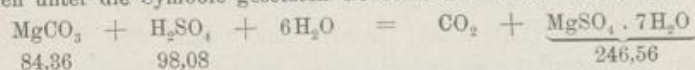
$$\begin{array}{l} 147,6 : 126,1 = 500 : x \\ x = 427 \text{ g HNO}_3. \end{array}$$

Wollen wir offiz. Salpetersäure anwenden, so müssen wir in Betracht ziehen, daß diese nur 25% HNO₃ enthält; wir müßten also feststellen, in welcher Menge der officinellen Säure 427 g HNO₃ enthalten sind.

$$\begin{array}{l} 25 : 100 = 427 : x \\ x = 1708 \text{ g offiz. Salpetersäure.} \end{array}$$

15. Wieviel Magnesiumsulfat (Bittersalz) läßt sich aus 500 g reinem Magnesit gewinnen, und wieviel Schwefelsäure wird dazu gebraucht?

Die Reaktion zwischen Magnesit und Schwefelsäure geht nach folgender Gleichung und in den unter die Symbole gesetzten Gewichtsverhältnissen vor sich:



Wir erfahren daraus, daß 84,36 Tl. Magnesit 246,56 Tl. kristallisiertes Bittersalz geben; wieviel geben 500 g Magnesit?

$$\begin{array}{l} 84,36 : 246,56 = 500 : x \\ x = 1461 \text{ g Magnesiumsulfat (MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O).} \end{array}$$

Aus derselben Gleichung ging hervor, daß 84,36 Tl. Magnesit zur Ueberführung in Magnesiumsulfat 98,08 Tl. Schwefelsäure erforderten; wieviel Schwefelsäure ist für 500 g Magnesit erforderlich?

$$\begin{array}{l} 84,36 : 98,08 = 500 : x \\ x = 582 \text{ g H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

Die gefundene Zahl 582 bezieht sich aber auf wasserfreie, 100%ige Schwefelsäure. Wenden wir englische Schwefelsäure an, so ist zu berücksichtigen, daß dieselbe nur etwa 95% H_2SO_4 enthält; wir müssen daher $\frac{1}{19}$ der gefundenen Zahl zu zählen und entweder 582 g wasserfreie oder 613 g englische Schwefelsäure (von 95%) benutzen.

16. Wieviel Zinkchlorid kann aus 300 g Zinkmetall gewonnen werden, und wieviel officinelle Salzsäure wird dazu nötig sein?

Die Bildung des Zinkchlorids aus Zink und Salzsäure kann durch nachstehende Gleichung veranschaulicht werden:



Es geben also 65,4 Tl. Zinkmetall 136,3 Tl. Zinkchlorid; wieviel geben 300 g Zinkmetall?

$$\begin{array}{l} 65,4 : 136,3 = 300 : x \\ x = 625 \text{ g Zinkchlorid.} \end{array}$$

Aus der nämlichen Gleichung ist ersichtlich, daß zur Ueberführung von 65,4 Tl. Zinkmetall in Zinkchlorid 72,92 Tl. Salzsäure HCl erforderlich sind; wieviel Salzsäure ist für 300 g Zinkmetall nötig?

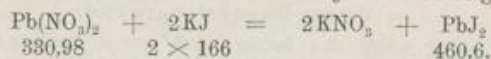
$$\begin{array}{l} 65,4 : 72,92 = 300 : x \\ x = 334,5 \text{ g HCl.} \end{array}$$

Die officinelle Salzsäure aber enthält nur 25% der Verbindung HCl. Wir müssen daher von dieser Säure $4 \times 334,5$ g anwenden.

$$x = 1338 \text{ g Acid. hydrochloric. (25\%).}$$

17. Wieviel Bleijodid kann aus 100 g Bleinitrat erhalten werden; wieviel Kaliumjodid muß angewendet werden?

Bleijodid entsteht aus Bleinitrat und Kaliumjodid nach folgender Gleichung:



330,98 Tl. Bleinitrat geben 460,6 Tl. Bleijodid; wieviel geben 100 Tl. Bleinitrat?

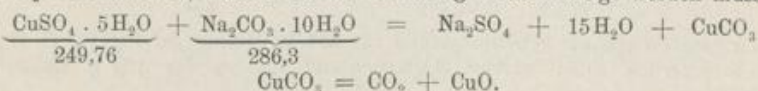
$$\begin{array}{l} 330,98 : 460,6 = 100 : x \\ x = 139 \text{ g Bleijodid.} \end{array}$$

Zur Umwandlung von 330,98 Tl. Bleinitrat in Bleijodid sind 332 (2×166) Tl. Kaliumjodid nötig; wieviel sind für 100 g Bleinitrat erforderlich?

$$\begin{array}{l} 330,98 : 332 = 100 : x \\ x = 100,3 \text{ g Kaliumjodid.} \end{array}$$

18. Wieviel krist. Natriumkarbonat ist erforderlich, um 100 g krist. Cuprisulfat in Kupferoxyd zu verwandeln und wieviel wird von letzterem erhalten?

Die Umwandlung des Cuprisulfates in Kupferoxyd erfolgt in zwei Phasen. Zuerst wird durch Soda Cuprikarbonat gefällt, welches durch schwaches Glühen in Cuprioxyd verwandelt wird. Es ist dabei im Auge zu behalten, daß das Cuprisulfat mit 5 Mol. H_2O kristallisiert, welche bei der Rechnung berücksichtigt werden müssen.



Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, daß 249,76 Tl. krist. Cuprisulfat 286,3 Tl. krist. Soda erfordern; wieviel ist für 100 g Cuprisulfat nötig?

$$249,76 : 286,3 = 100 : x$$

$$x = 115 \text{ g krist. Natriumkarbonat.}$$

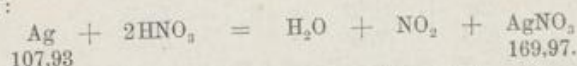
Beim Verfolgen der beiden Gleichungen ergibt sich, daß 249,76 Tl. krist. Cuprisulfat schließlich 79,6 Tl. Kupferoxyd liefern; wieviel werden 100 g Cuprisulfat ergeben?

$$249,76 : 79,6 = 100 : x$$

$$x = 31,8 \text{ g Kupferoxyd (CuO).}$$

19. Wieviel Silbernitrat läßt sich aus 200 g reinem Silbermetall gewinnen?

Die Umwandlung des Silbers zu Silbernitrat durch Salpetersäure geschieht nach der Gleichung:



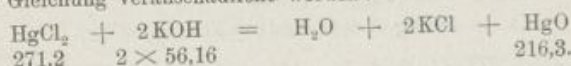
107,93 Tl. Silber liefern also 169,97 Tl. Silbernitrat; wieviel liefern 200 g Silber?

$$107,93 : 169,97 = 200 : x$$

$$x = 314,9 \text{ g Silbernitrat (AgNO}_3\text{).}$$

20. Wieviel Quecksilberoxyd (Hydr. oxydat. v. h. p.) läßt sich aus 250 g Merkurichlorid gewinnen und wieviel offic. Kalilauge wird dabei verbraucht?

Die Bildung des gefällten Quecksilberoxyds aus den genannten Materialien kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Aus derselben ist ersichtlich, daß 271,2 Tl. Merkurichlorid (Sublimat) = 216,3 Tl. Quecksilberoxyd ergeben; wieviel wird aus 250 g Merkurichlorid resultieren?

$$271,2 : 216,3 = 250 : x$$

$$x = 199,4 \text{ g Quecksilberoxyd.}$$

Die obige Gleichung zeigt uns ferner, daß zur Ueberführung von 271,2 Tl. Merkurichlorid in Quecksilberoxyd 112,32 Tl. KOH erforderlich sind; wieviel werden für 250 g Merkurichlorid nötig sein?

$$271,2 : 112,32 = 250 : x$$

$$x = 103,5 \text{ g Kalihydrat (KOH).}$$

Da die officinelle Kalilauge nur 15% festes Kalihydrat (KOH) enthält, so müssen wir diejenige Menge suchen, in welcher 103,5 g KOH enthalten sind.

$$15 : 100 = 103,5 : x$$

$$x = 690 \text{ g Liquor Kali caustici.}$$

21. Es sollen 100 g Merkurijodid (Hydr. bijodat. rbr.) dargestellt werden; wieviel Merkurichlorid und wieviel Kaliumjodid ist dazu erforderlich?

Die Bildung des Merkurijodides aus Merkurichlorid und Kaliumjodid erfolgt nach der Gleichung:



Wir ersehen aus der Gleichung, daß für 454 Tl. Merkurijodid 271,2 Tl. Merkurichlorid erforderlich sind; wieviel Merkurichlorid werden für 100 g Merkurijodid nötig sein?

$$454 : 271,2 = 100 : x$$

$$x = 59,74 \text{ g Merkurichlorid HgCl}_2.$$

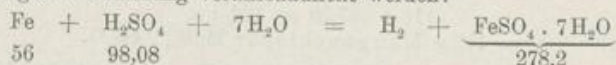
Für 454 Tl. Merkurijodid waren ferner 332 Tl. Kaliumjodid erforderlich; wieviel werden für 100 g Merkurijodid gebraucht werden?

$$454 : 332 = 100 : x$$

$$x = 73 \text{ g Kaliumjodid.}$$

22. Es sollen 1000 g kristall. Ferrosulfat dargestellt werden; wieviel Eisendraht und wieviel engl. Schwefelsäure wird gebraucht werden?

Die Auflösung des Eisens in Schwefelsäure, bezw. die Bildung des Eisensulfates kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Die Formel zeigt, daß 278,2 Tl. krist. Ferrosulfat aus 56 Tl. Eisenmetall entstanden sind; aus wieviel entstehen 1000 g?

$$278,2 : 56 = 1000 : x$$

$$x = 201,3 \text{ g metall. Eisen.}$$

Da jedoch das technische Eisen, z. B. der Eisendraht, nie ganz rein ist, wird es sich empfehlen, 210–220 g Eisen in Arbeit zu nehmen.

Die Formel zeigt ferner, daß zur Bildung von 278,2 Tl. kristall. Ferrosulfat 98,08 Tl. H_2SO_4 nötig sind; wie viel H_2SO_4 sind für 1000 g Ferrosulfat erforderlich?

$$278,2 : 98,08 = 1000 : x$$

$$x = 353 \text{ g H}_2\text{SO}_4.$$

Da jedoch die engl. Schwefelsäure nur etwa 95% H_2SO_4 enthält, so müssen wir der Zahl 353 den neunzehnten Teil, also 19 zuzählen und 372 g engl. Schwefelsäure anwenden.

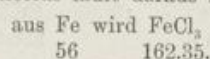
23. Wieviel Eisen müssen wir auflösen, um 2000 g Liquor Ferri sesquichlorati zu bekommen?

Der Liquor Ferri sesquichlorati enthält etwa 30% wasserfreies Eisenchlorid. Es werden daher 2000 g wieviel enthalten?

$$100 : 30 : 2000 : x$$

$$x = 600 \text{ g wasserfreies Eisenchlorid FeCl}_3.$$

Die Gewinnung des Eisenchlorids läuft daraus hinaus, daß Eisen chloriert wird:



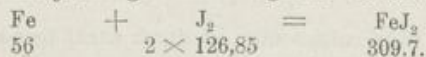
Es setzen also 162,35 Tl. FeCl_3 , 56 Tl. Fe voraus; wieviel Eisen wird 600 g FeCl_3 entsprechen?

$$162,35 : 56 = 600 : x$$

$$x = 207 \text{ g metall. Eisen.}$$

24. Es sollen 50 g Ferrum jodatum dargestellt werden. Wieviel Jod und Eisen muß angewendet werden?

Die Bildung des Eisenjodürs geht nach folgender Gleichung vor sich:



Es ergibt sich aus dieser Gleichung, daß zur Erlangung von 309,7 Tl. Eisenjodür 56 Tl. Eisen erforderlich sind; wieviel Eisen ist für 50 g Eisenjodür nötig?

$$309,7 : 56 = 50 : x$$

$$x = 9,04 \text{ g Eisen.}$$

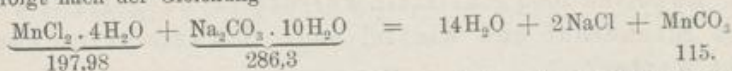
Es sind ferner für 309,7 Tl. Eisenjodür 253,7 Tl. Jod erforderlich; wieviel Jod wird für 50 g Eisenjodür verwendet werden müssen?

$$309,7 : 253,7 = 50 : x$$

$$x = 40,96 \text{ g Jod.}$$

25. Es sollen 100 g Mangankarbonat dargestellt werden. Wieviel Manganchlorür und krist. Soda ist dazu nötig?

Die Umsetzung des mit 4 Mol. H_2O kristallisierenden Manganchlorürs mit kristall. Soda erfolgt nach der Gleichung



Es sind daher zur Bildung von 115 Tl. Mangankarbonat 197,98 Tl. Manganchlorür erforderlich. Wieviel Manganchlorür sind für 100 g Mangankarbonat nötig?

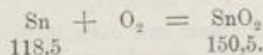
$$115 : 197,98 = 100 : x \\ x = 172 \text{ g Manganchlorür } MnCl_2 \cdot 4H_2O.$$

Aus derselben Gleichung ist ersichtlich, daß zur Umsetzung von 197,98 Tl. Manganchlorür 286,3 Tl. krist. Soda nötig sind; wieviel wird für 172 g Manganchlorür verwendet werden müssen?

$$197,98 : 286,3 = 172 : x \\ x = 249 \text{ g krist. Soda } Na_2CO_3 \cdot 10H_2O.$$

26. Wieviel Zinnasche (SnO_2) kann aus 500 g Zinnmetall gewonnen werden?

Die Bildung der Zinnasche aus Zinn läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

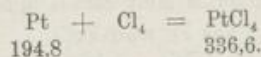


Es entstehen also aus 118,5 Tl. Zinnmetall = 150,5 Tl. Zinnasche; wieviel Zinnasche bildet sich aus 500 g Zinnmetall?

$$118,5 : 150,5 = 500 : x \\ x = 635 \text{ g Zinnasche } SnO_2.$$

27. Wieviel trockenes Platinchlorid ist aus 30 g Platinmetall zu erhalten?

Die Bildung des Platinchlorids aus Platin erfolgt nach der Gleichung



Es ergeben 194,8 Tl. Platinmetall 336,6 Tl. Platinchlorid. Wieviel Platinchlorid entsteht aus 30 g Platinmetall?

$$194,8 : 336,6 = 30 : x \\ x = 51,84 \text{ g Platinchlorid } PtCl_4.$$

28. Es sollen 200 g Natrium benzoicum dargestellt werden. Wieviel Benzoesäure und wieviel Natriumbikarbonat ist anzuwenden?

Die Bildung des Natriumbenzoates ist durch nachfolgende Gleichung zu veranschaulichen:



Aus dieser Formel ergibt sich, daß zur Bildung von 162,12 Tl. Natriumbenzoat 122,06 Tl. Benzoesäure erforderlich sind. Wieviel Benzoesäure ist zur Darstellung von 200 g Natriumbenzoat anzuwenden?

$$162,12 : 122,06 = 200 : x \\ x = 151 \text{ g Benzoesäure } C_6H_5 \cdot COOH.$$

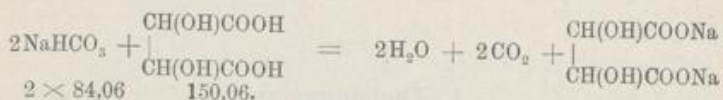
Ferner ist aus der nämlichen Formel ersichtlich, daß 122,06 Tl. Benzoesäure 84,06 Tl. Natriumbikarbonat verbrauchen. Wieviel Natriumbikarbonat ist für 151 g Benzoesäure nötig?

$$122,06 : 84,06 = 151 : x$$

$$x = 104 \text{ g Natriumbikarbonat } \text{NaHCO}_3.$$

29. Wieviel Weinsäure erfordern 2 g Natriumbikarbonat zur Sättigung?

Die Sättigung des Natriumbikarbonates durch Weinsäure wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Es zeigt sich, daß 168,12 Tl. Natriumbikarbonat 150,06 Tl. Weinsäure zur Neutralisation bedürfen; wieviel Weinsäure ist für 2 g Natriumbikarbonat erforderlich?

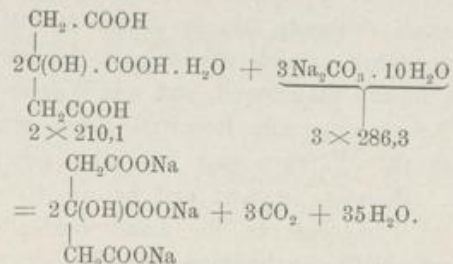
$$168,12 : 150,06 = 2 : x$$

$$x = 1,8 \text{ g Weinsäure.}$$

Die englischen Brausepulver des Arzneibuches enthalten also einen geringen Ueberschuß an Natriumbikarbonat.

30. Wieviel krist. Natriumkarbonat ist erforderlich, um 4 g Zitronensäure zu neutralisieren?

Die Neutralisation der Zitronensäure durch Natriumkarbonat erfolgt nach folgender Gleichung. Bei Aufstellung derselben ist im Auge zu behalten, daß die Zitronensäure eine dreibasische Säure ist, und daß sie mit 1 Mol. Wasser kristallisiert. Ferner darf nicht außer acht gelassen werden, daß der kristall. Soda die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zukommt. Mit Berücksichtigung dieser Tatsachen wird also der Neutralisationsvorgang durch folgende Formel auszudrücken sein:



Es ergibt sich daraus, daß 420,2 Tl. Zitronensäure von 858,9 Tl. kristall. Natriumkarbonat gesättigt werden. Wieviel Natriumkarbonat ist zur Sättigung von 4 g Zitronensäure erforderlich?

$$420,2 : 858,9 = 4 : x$$

$$x = 8,17 \text{ g krist. Natriumkarbonat.}$$

Die *Potio Riveri* enthält daher eine geringe Menge Natriumkarbonat mehr, als zur Sättigung der Zitronensäure erforderlich wäre.

Anhang.

1. Thermometer.

Thermometer (von θερμη Wärme und μετρεῖν messen) sind Instrumente, welche dazu dienen, Temperaturen zu messen, also zu deutsch Wärmemesser. Die der Wärmemessung dienenden Apparate gründen sich auf die Erfahrung, daß alle Körper durch Zufuhr von Wärme ausgedehnt werden, durch Entziehung von Wärme (Abkühlung) aber eine Zusammenziehung erleiden. — Zum Messen mittlerer Temperaturen benützt man vorzugsweise Flüssigkeiten. Diese zeigen jedoch eine gewisse Regelmäßigkeit der Ausdehnung durch Wärme und der Zusammenziehung durch Abkühlung nur bei Temperaturen, welche genügend weit von ihrem Siede- und Erstarrungspunkte entfernt sind; in der Nähe dieser Punkte hört die Regelmäßigkeit auf. Wasser z. B. wird durch Abkühlung kontrahiert; die Zusammenziehung erfolgt aber nur bis zu einer Temperatur von $+4^{\circ}$ C. In diesem Zustande hat es die größte Dichtigkeit. Kühlt man es weiter ab, so dehnt es sich wieder aus, bis es bei 0° fest wird (vergl. S. 51). Es ist daher einleuchtend, daß mit Wasser gefüllte Thermometer um $+4^{\circ}$ C. herum ungenaue Resultate geben würden. — Als ein vorzügliches Material für Wärmemesser hat man seit langer Zeit das Quecksilber erkannt. Dasselbe erstarrt erst bei -40° C., es siedet bei 360° C. und zeigt bei Temperaturen, die diesen beiden Punkten nicht zu nahe liegen, außerordentlich regelmäßige Ausdehnung bezw. Zusammenziehung.

Quecksilberthermometer. Man schmilzt eine sehr enge, in allen Teilen gleich weite Glasröhre¹⁾ an einem Ende zu und bläst den geschlossenen unteren Teil zu einer kleinen Kugel aus, das obere offene Ende wird zu einer feinen Spitze ausgezogen. Hierauf erwärmt man den kugelförmigen Teil der Röhre in einer kleinen Flamme und taucht alsdann die feine offene Spitze rasch in reines Quecksilber. Durch das Erwärmen war die Luft in der Röhre ausgedehnt und zum größten Teile ausgetrieben worden. Beim Erkalten zieht sich die in derselben noch vorhandene Luft wieder zusammen; so entsteht ein luftverdünnter Raum, in welchen durch den Druck der äußeren Luft Quecksilber hineingetrieben wird. Hatte man geschickt operiert,

¹⁾ Um zu entscheiden, ob die Glasröhre in allen Teilen gleich weit ist, bringt man in dieselbe Quecksilbertröpfchen und beobachtet, ob der sich bildende Quecksilberfaden in allen Teilen der Röhre gleiche Länge hat.

so ist das Quecksilber bis in die Kugel eingedrungen und in derselben nur noch wenig Luft vorhanden. — Man richtet nun die Röhre wieder auf und erwärmt ihren kugelförmigen Teil so lange, bis alle Luft verdrängt ist, das Quecksilber die ganze Röhre als kontinuierliche Säule erfüllt und an der oberen Oeffnung austritt. Man taucht nun die Röhre wieder rasch in Quecksilber, läßt von neuem Quecksilber eintreten und kocht wieder aus. Hat man hinreichende Mengen Quecksilber in der Kugelhöhle, so kocht man von neuem aus, bis das Quecksilber an der oberen Oeffnung austritt. Hierauf wird das dünnere Ende sofort ab- und zugeschmolzen. Die so vorbereitete „Thermometerröhre“ muß nun eine Gradeinteilung oder Skala erhalten, welche dem Beobachter aus dem Stande des Quecksilbers sofort die Temperatur anzeigt. Als wichtig sollen hier die Skalen von *Celsius*, *Réaumur* und *Fahrenheit* besprochen werden.

1. Thermometer nach *Celsius*. Die Thermometerröhre wird in schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee¹⁾ gebracht. Nach einiger Zeit stellt sich der Quecksilberfaden an einer bestimmten Stelle ein, welche durch eine Marke gekennzeichnet wird. Hierauf setzt man die Röhre den Dämpfen siedenden Wassers bei 760 mm Barometerdruck aus. Derjenige Punkt, bei welchem sich die Quecksilbersäule konstant einstellt, wird als Siedepunkt des Wassers gleichfalls markiert. Diese beiden, eben festgestellten Punkte heißen die Fundamentalpunkte, der zwischen ihnen liegende Raum der Fundamentalabstand. Bei den Celsiusschen Thermometern wird der Punkt, bei dem sich die Quecksilbersäule in schmelzendem Schnee einstellt, mit 0 bezeichnet und der Fundamentalabstand in 100 gleiche Teile oder Grade eingeteilt, so daß der Siedepunkt des Wassers bei 100° C. liegt. Für Temperaturen unterhalb 0° gelten die nämlichen Grade als Einheit, und man pflegt die oberhalb 0° liegenden Grade als Wärme- oder +Grade, die unterhalb 0° liegenden aber als Kälte- oder —Grade zu bezeichnen. Die Celsiussche Einteilung ist namentlich in Frankreich gebräuchlich, ist aber auch gegenwärtig in Deutschland allen amtlichen und öffentlichen Angaben zu Grunde zu legen.

Wissenschaftlichen Angaben liegt, wenn etwas anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, stets die Celsiussche Einteilung zu Grunde. — Ganz bestimmt ist dies der Fall, wenn den Zahlen der Buchstabe C. beigefügt ist.

2. Thermometer nach *Réaumur*. Die Fundamentalpunkte sind die gleichen wie bei dem vorigen. Der Fundamentalabstand jedoch ist in 80 gleiche Teile eingeteilt, so daß der Siedepunkt des Wassers bei 80° R. liegt. Für Temperaturen unter 0° gelten die nämlichen Grade als Einheit. Zur Kennzeichnung der Angaben nach dieser Skala wird den Zahlen der Buchstabe R. zugefügt. — Diese Thermometer sind namentlich in Deutschland bei Privaten leider noch ziemlich verbreitet.

¹⁾ Die Temperatur, bei welcher Schnee oder Eis schmelzen, ist konstant. Das Erstarren bzw. Gefrieren des Wassers kann unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen erfolgen (s. Aggregatzustände). Es ist daher wichtig, für diese Bestimmung schmelzendes Eis oder schmelzenden Schnee zu verwenden.

3. Thermometer nach *Fahrenheit*. Bei diesen wird der Nullpunkt nicht durch die Temperatur schmelzenden Eises, sondern durch eine, eine bestimmte Kälte erzeugende Mischung von Schnee und Ammoniumchlorid festgestellt. Den Punkt, bei welchem sich das Quecksilber in einer solchen Mischung einstellt, markierte *Fahrenheit* als Nullpunkt. Als zweiten Fundamentalpunkt wählte auch er den Siedepunkt des Wassers und teilte den Fundamentalabstand in 212 gleiche Teile oder Grade. Daß Temperaturangaben die *Fahrenheitsche* Skala zu Grunde liegt, wird durch Beisetzung des Buchstabens *F.* ausgedrückt. Diese Thermometer sind besonders in England im Gebrauch. Sie haben den Vorzug, daß bei ihnen innerhalb mittlerer Temperaturen die Unterscheidung von Wärme- und

Kältegraden fortfällt; dagegen muß ihnen der Vorwurf gemacht werden, daß die Einteilung ihrer Skala eine durchaus willkürliche ist.



Thermometerreduktionen. Ein Blick auf die nebenstehenden Skalen zeigt uns, daß die Thermometer von *Celsius* und *Réaumur* zueinander in einem ziemlich einfachen Verhältnisse stehen. Die Fundamentalpunkte sind die gleichen, die Einteilung des Fundamentalabstandes dagegen erfolgt bei *C.* in 100 Th., bei *R.* in 80 Th. Es sind also $100^{\circ} \text{C.} = 80^{\circ} \text{R.}$ oder $10^{\circ} \text{C.} = 8^{\circ} \text{R.}$ Es verhalten sich also kurz gesagt *Celsius*sche Grade zu *Réaumur*schen wie 5:4. — Wollen wir also Grade nach *Celsius* in Grade nach *Réaumur* umwandeln, so müssen wir von den Graden nach *C.* den fünften Teil abziehen. So sind z. B. $20^{\circ} \text{C.} = 16^{\circ} \text{R.}$ oder $30^{\circ} \text{C.} = 24^{\circ} \text{R.}$ Umgekehrt müssen wir, um *Réaumur*sche Grade in *Celsius*sche umzurechnen, den ersteren den vierten Teil zuzählen. So sind z. B. $12^{\circ} \text{R.} = 15^{\circ} \text{C.}$ oder $40^{\circ} \text{R.} = 50^{\circ} \text{C.}$

Erheblich komplizierter ist die Reduktion der *Fahrenheitschen* Grade in solche nach *Celsius* oder *Réaumur* und umgekehrt. Das obige Schema zeigt uns, daß der Schmelzpunkt des Eises — also der Nullpunkt der *Celsius*schen und *Réaumur*schen Thermometer — bei 32°F. liegt. Da nun die ganze Skala in 212 Grade eingeteilt ist, so liegen zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers $212 - 32$, also 180°F. Es verhalten sich demnach Grade nach *Fahrenheit* zu Graden nach *Celsius* oder *Réaumur* nach ihrer räumlichen Ausdehnung wie 18:10 bzw. 18:8.

Gesetzt wir hätten $+24^{\circ} \text{C.}$ in *Fahrenheit* umzurechnen, so verfahren wir folgendermaßen:

$$10 : 18 = 24 : x \quad x = 43,2.$$

Dieser gefundenen Zahl aber müssen wir noch die unterhalb des Schmelzpunktes des Eises liegenden 32°F. hinzuzählen: $43,2 + 32 = 75,2 \text{ F.}$ Es sind also $24^{\circ} \text{C.} = 75,2^{\circ} \text{F.}$

Wollen wir umgekehrt Grade nach *F.* in Grade nach *C.* oder *R.* umrechnen, so müssen wir bei allen über 32 liegenden Graden *F.* erst 32 abziehen und dann die Reduktion ausführen. Wie viel Grade nach *R.* sind 122°F. ?

$$122 - 32 = 90 \quad 18 : 8 = 90 : x \quad x = 40^{\circ} \text{R.}$$

Bei Reduktion von Graden nach *Celsius* oder *Réaumur*, die unterhalb 0° liegen, in Grade nach *Fahrenheit* findet natürlich eine Addition von 32 nicht statt, ebenso kann auch bei Graden nach *Fahrenheit*, die weniger als 32 betragen, die Zahl 32 nicht abgezogen werden. In diesen Fällen tritt eben die Reduktion lediglich nach den einfachen räumlichen Verhältnissen 18:10 bzw. 18:8 ein.

Da das Quecksilber bei -40°C . erstarrt und bei $+360^{\circ}\text{C}$. siedet, so lassen sich Temperaturen unterhalb -30°C . und oberhalb $+300^{\circ}\text{C}$. mit Quecksilberthermometern nicht mehr genau messen. In unseren Gegenden kommen so starke Kältegrade wohl kaum vor, es werden sich daher diese Thermometer für den täglichen Gebrauch als ausreichend erweisen. Für wissenschaftliche Arbeiten jedoch ist bisweilen die Messung niedrigerer Temperaturen erforderlich. Man benutzt dazu Thermometer, welche an Stelle des Quecksilbers gefärbten, wasserfreien Alkohol enthalten. Die durch die Kälte bewirkte Zusammenziehung und durch Wärmezufuhr wieder erfolgende Ausdehnung des Alkohols gibt einen genügenden Maßstab für die Temperaturmessung. Da der Alkohol erst unterhalb -100°C . erstarrt, so eignen sich diese Thermometer besonders zur Messung sehr niedriger Temperaturen.

Um höhere Temperaturen zu messen, bedient man sich für wissenschaftliche Zwecke der sog. Luftthermometer. Diese sind darauf basiert, daß sich die Luft bei den gegenwärtig beobachteten Temperaturen sehr regelmäßig ausdehnt bzw. zusammenzieht. Die Ausdehnung der Luft wird durch den Druck gemessen, den sie auf eine Quecksilbersäule ausübt. Für gröbere, namentlich praktische Zwecke hat man sog. Pyrometer. Es sind das Zylinder aus Ton oder Platin, aus deren Volumenveränderung man auf die betreffenden Hitzegrade einen durch praktische Erfahrungen berechtigten Schluß ziehen kann; für viele Zwecke benutzt man auch Metallegierungen oder Porzellankegel von bekanntem Schmelzpunkt. — Einen Anhalt für ungefähre Schätzungen gibt außerdem die Farbe, die ein Körper bei höheren Temperaturen annimmt. Durch allmähliche Wärmezufuhr wird ein Körper rotglühend bis weißglühend und durchläuft mehrere Stadien, deren Temperaturen annähernd festgestellt sind. Dunkelrotglühend ist ein Körper zwischen 700 und 900°C ., hellrotglühend zwischen 900 und 1200°C ., weißglühend bei etwa 1500°C .

Maximal- und Minimalthermometer. Namentlich für meteorologische Beobachtungen ist es erwünscht, die höchste und niedrigste Temperatur, welche innerhalb eines beliebigen Zeitabschnittes stattfand, kennen zu lernen. Solche Thermometer, welche selbsttätig diese Auskunft geben, nennt man Maximal- und Minimalthermometer. — Zwei Thermometer sind horizontal auf einem Brette befestigt, doch so, daß die Kugeln nach entgegengesetzten Richtungen liegen. Das eine Thermometer ist mit Quecksilber, das andere mit Weingeist gefüllt. Das erstere zeigt die höchste Temperatur (das Maximum) an, indem bei steigender Temperatur von dem Quecksilber ein feiner Stahlstift vorwärts geschoben wird, der, wenn das Quecksilber bei abnehmender Temperatur sich zusammenzieht, liegen bleibt. In dem Weingeistthermometer liegt ein Glaskörperchen, welches beim Zusammenziehen der Flüssigkeit, also bei Abnahme der Temperatur, mitgenommen wird, aber liegen bleibt, wenn die Flüssigkeit sich wieder ausdehnt. — Hat man die Ablesung gemacht, so werden durch sanftes Neigen des Brettes die beiden Körperchen wieder in ihre normale Lage zurückgebracht, und das Instrument ist zu weiterem Gebrauche fertig.

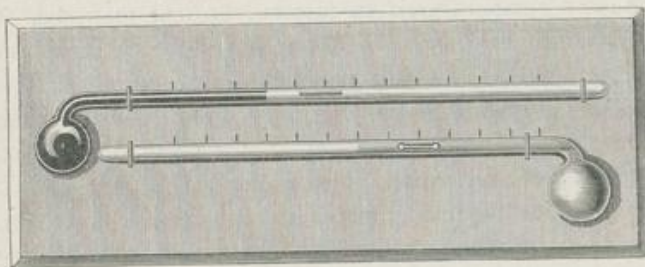
Benutzung der Thermometer. Wohl kein anderes, wissenschaftlichen Zwecken dienendes Instrument ist in gleicher Weise auch in nicht wissenschaftlichen

Kreisen verbreitet, als gerade das Thermometer. Kein anderes dient wie dieses so mannigfachen praktischen Zwecken. Und doch ist über die Methodik seiner Benutzung in manchen Kreisen so wenig bekannt.

Je nach dem Zwecke, welchem ein Thermometer dienen soll, richtet sich die äußere Ausstattung desselben. Zu chemischen Zwecken dienende besitzen meist eine schlanke zylindrische Form, die eine Einführung in Kolben etc. leicht möglich macht. Solche, welche zur Messung heißer Flüssigkeiten — Badethermometer, Maischthermometer — dienen, sind in der Regel mit einer Holzfassung umkleidet. Zimmerthermometer sind meist in der Weise eingerichtet, daß die Thermometerröhre auf einem Brettchen befestigt ist, welches die Skala enthält.

Im praktischen Leben wird das Thermometer wohl am häufigsten zur Messung der Lufttemperatur angewendet; aber gerade in dieser Beziehung ist sein Gebrauch ein vielfach unrichtiger. Meist begnügt sich der Beobachter damit, dem Instrument einen schattigen Platz anzuweisen, und glaubt dann, sein „Thermometer im Schatten“ zeige ihm nun die wirkliche richtige Lufttemperatur an. Das ist ein Irrtum. Die direkten

Fig. 58.



Sonnenstrahlen sind gar nicht im stande, die Luft direkt zu erwärmen, sie gehen durch diese hindurch, ohne ihre Temperatur zu erhöhen. Gelangen sie jedoch auf den Erdboden, so werden sie von diesem aufgenommen, in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt und sind nun allerdings im stande, die in der Nähe des Erdbodens befindlichen Luftschichten zu erwärmen. Und wie der Erdboden verhalten sich die meisten anderen festen Körper, z. B. Mauern, Pfähle etc. Es findet also die Erwärmung der Luft nicht durch die direkten Sonnenstrahlen, sondern durch die vom Erdboden oder anderen Körpern ausgestrahlte Wärme statt. Daraus ergibt sich, daß die Lufttemperatur unter günstig gewählten Versuchsbedingungen in der Sonne die gleiche sein muß als im Schatten. Will man also die wirkliche Lufttemperatur erfahren, so hänge man sein Thermometer so auf, daß es von der Wärmestrahlung des Erdbodens und der Umgebung möglichst wenig beeinflusst wird. Man bringe es also nicht etwa in unmittelbarer Nähe eines Gebäudes an, z. B. am Fenster, sondern stelle es möglichst im Freien in einem hölzernen Gehäuse auf, welches der Luft nach allen Richtungen möglichst Zutritt gewährt (Wettersäulen).

Behandlung der Thermometer. Sie sind vor plötzlichen Erschütterungen, namentlich vor zu plötzlichem Temperaturwechsel, sorgfältig zu schützen. Im Verlaufe der Zeit verändern sich auch die besten Thermometer infolge einer Kontraktion des Glases, „sie gehen herauf“. Es müssen diese Instrumente daher ab und zu revidiert werden. Thermometer aus „Jenaer Normalglas“ (erkenntlich an einem eingeschmolzenen roten Faden) zeigen diese Uebelstände nur in sehr geringem Maße. Thermometer aus Jenaer Normalglas werden zur Eichung durch die Normal-Eichungskommission zugelassen.

2. Barometer.

Toricellis Versuch. Füllt man eine etwa 1 m lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre ganz mit Quecksilber an und taucht dann das offene Ende, indem man die Oeffnung mit dem Finger verschließt, in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß, so zeigt es sich, daß beim Entfernen des Fingers das Quecksilber aus der Röhre nicht vollkommen ausfließt, sondern an einem Punkte der Röhre stehen bleibt, der von der Oberfläche des Quecksilbers in dem Gefäße ungefähr 760 mm entfernt ist. Dieser Versuch war 1643 von *Toricelli*, einem Schüler *Galileis*, angestellt worden und hat nach ihm den als Ueberschrift genannten Namen erhalten. Der über dem Quecksilber befindliche leere Raum heißt die *Toricellische Leere* (*Vacuum Toricellianum*).

Schon *Toricelli* erläuterte den von ihm angestellten Versuch dahin, daß das Quecksilber durch den Druck der Luft im Gleichgewicht erhalten würde. Es gelang ihm jedoch nicht, seine Zeitgenossen von der Richtigkeit dieser Annahme zu überzeugen, da *Galilei* für eine analoge Erscheinung, nämlich das Aufsteigen von Wasser in Saugpumpen, als Ursache den *Horror vacui*, d. h. das Bestreben der Natur, leere Räume auszufüllen, angegeben hatte. Durch einen von *Pascal* 1648 angeregten Versuch wurde diese Frage dahin entschieden, daß in der Tat der Luftdruck das Aufsteigen des Quecksilbers verursache. *Pascal* veranlaßte einen Verwandten, mit einem gefüllten *Toricellischen* Apparat den *Puy-de-Dôme* — einen 970 m hohen Berg in Frankreich — zu besteigen. Dabei ergab es sich, daß am Fuße des Berges das Quecksilber in der Röhre wohl den gewöhnlichen Stand zeigte, daß es aber immer mehr sank, je höher man sich vom Erdboden entfernte; beim Abstieg zu Tale fing es wieder an zu steigen und nahm in der Ebene wieder seinen ursprünglichen Stand ein. Durch diesen Versuch war bewiesen, daß das Quecksilber in der *Toricellischen* Röhre wirklich durch den Druck der umgebenden Luft im Gleichgewicht erhalten werde, und zugleich der Gedanke nahegelegt, den Stand des Quecksilbers im *Toricellischen* Apparat zur Messung des Luftdruckes zu benutzen. Solche Apparate, welche zur Messung des Luftdruckes dienen, heißen *Barometer*, von βαρῶς (schwer), μετρέω (messen), und, wenn sie Quecksilber enthalten, *Quecksilberbarometer*.

Fig. 59.

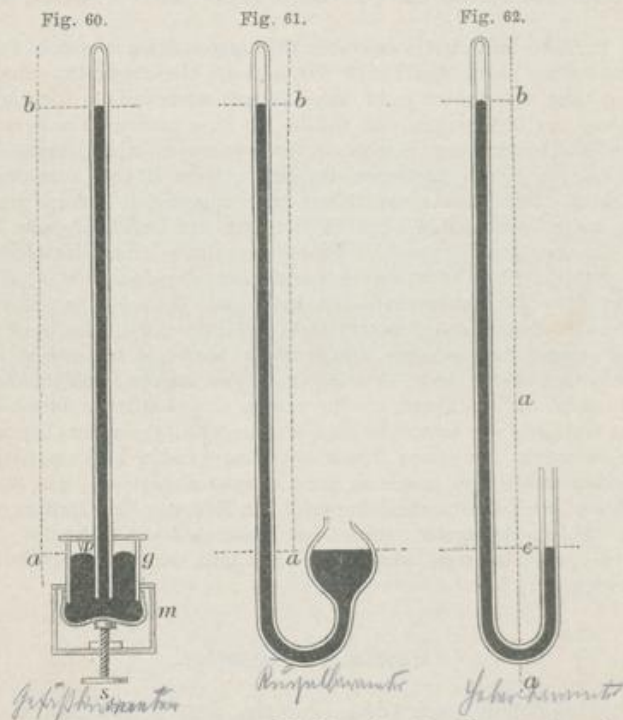


Quecksilberbarometer.

Sie sind sämtlich nach dem Prinzip der *Toricellischen* Röhre konstruiert; nach ihren verschiedenen Formen unterscheidet man *Gefäßbarometer*, *Phiolenbarometer* und *Heberbarometer*.

1. Gefäßbarometer entsprechen vollkommen dem ursprünglichen *Toricellischen* Instrumente: eine etwa 800 mm lange, einseitig geschlossene Glasröhre wird mit Quecksilber gefüllt und mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht. Eine am Rohre angebrachte, in Millimeter geteilte Skala ermöglicht, den Stand des Quecksilbers abzulesen. Als Nullpunkt der Skala wird das mittlere Niveau des Quecksilbers in dem unteren Gefäß angenommen. — Dieses Instrument hat die Nachteile, daß es zu seiner Füllung sehr viel Quecksilber beansprucht, sowie daß, während der Nullpunkt der Skala ein- für allemal festgelegt ist, das Niveau des unteren Gefäßes sich verändert, je nachdem das Quecksilber in dem Rohre

fällt oder steigt, so daß die Ablesungen ungenau werden. Dem letzteren Uebelstande hat man dadurch abgeholfen, daß man das Niveau des unteren Gefäßes beweglich machte. In Fig. 60 steht die Barometerröhre in einem gläsernen Zylinder *g*, der unten durch eine Lederüberbindung geschlossen ist und in den weiteren Messingzylinder *m* eingesetzt ist. Am Deckel des Glases ist eine Elfenbeinspitze *p* eingesetzt, welche den Nullpunkt markiert. Man hebt oder senkt mittels der Schraube *S* das in dem Leder-sacke befindliche Quecksilber so lange, bis das Elfenbeinstäbchen *p* genau das Niveau des Quecksilbers berührt. Das Niveau des Quecksilbers in



dem Gefäße steht dann genau am Nullpunkt der Barometerröhre und die Ablesung fällt korrekt aus.

2. **Phiolenbarometer.** Bei diesem ist das Gefäß durch eine seitlich angebrachte, birnenförmig erweiterte Kugel ersetzt. Diese Instrumente bedürfen zwar weniger Quecksilber wie die vorigen, sie haben mit diesen aber den Uebelstand gemein, daß die Ablesungen des veränderlichen Nullpunktes wegen nicht ganz genau ausfallen (Fig. 61).

3. **Heberbarometer.** Es besteht aus einer genau kalibrierten Röhre, welche so gebogen ist, daß der eine Schenkel etwa 1 m lang, der andere aber stark verkürzt ist. Der längere Schenkel wird zugeschmolzen. Derselbe entspricht nach dem Füllen des Apparates mit Quecksilber der Toricellischen Röhre, der kürzere, nur zum Teil mit

Quecksilber gefüllte Schenkel vertritt die Stelle des Gefäßes (Fig. 62). — Dieses Instrument gestattet genaue Ablesungen; denn da die Röhre in beiden Schenkeln gleich weit ist, so steigt das Quecksilber in dem einen Schenkel stets um ebensoviel, als es in dem anderen Schenkel fällt. Das Ablesen wird vereinfacht, indem man die Skala entweder beweglich macht und dann jedesmal den Nullpunkt derselben auf das Niveau des Quecksilbers in dem kürzeren Schenkel einstellt, oder indem man beide Schenkel mit einer eingezähten Teilung versieht. Des längeren Schenkels Teilung beginnt mit Null in der Höhe des Endes des kürzeren und läuft nach oben hin. Bei dem kürzeren Schenkel beginnt die Teilung von seiner oberen Oeffnung nach unten hin. Addiert man diejenigen Zahlen, bei denen sich das Quecksilber in beiden Schenkeln einstellt, so hat man den Barometerstand.

Die Brauchbarkeit eines Quecksilberbarometers hängt von verschiedenen Bedingungen ab:

1. Das geschlossene Rohr muß die nötige Länge, fast 1 m, besitzen. Die Röhre darf nicht zu eng sein, damit das Quecksilber nicht kapillarisch von den Glaswandungen in die Höhe gezogen wird.

2. Der Raum über dem Quecksilber (die Toricellische Leere) muß wirklich luftleer sein, damit das Steigen des Quecksilbers nicht durch eingeschlossene Luft beeinträchtigt wird. — Diese Bedingung ist schwer zu erfüllen, da die Luft der Glaswandung hartnäckig anhaftet und außerdem das Quecksilber gleichfalls Luft absorbiert enthält. Man erreicht den gewünschten Zweck dadurch, daß man das Quecksilber in dem Rohr auskocht, bis alle Luft ausgetrieben ist.

3. Das zum Füllen benützte Quecksilber muß chemisch rein sein. — Die Höhe der Barometersäule hängt von dem spez. Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit ab. — Enthält nun das verwendete Quecksilber erhebliche Mengen anderer Metalle, so ändert sich das spez. Gewicht desselben und damit die Höhe der Barometersäule.

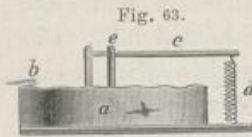
4. Bei allen Ablesungen ist das Instrument in lotrechte Lage zu bringen; als Marke dient stets der höchste Punkt der konvexen Quecksilberoberfläche.

Aneroidbarometer.

Die Quecksilberbarometer sind, wo es sich um stationäre Verwendung handelt, vorzüglich brauchbare Instrumente. Will man sie aber für wissenschaftliche Untersuchungen bei sich führen, so ist ihr Transport der leichten Zerbrechlichkeit wegen mit vielen Unannehmlichkeiten verknüpft. Es wurde daher die Erfindung metallener, wenig zerbrechlicher Barometer, der sog. Aneroidbarometer (von *à* privat. und *ἄρρω* gehe zu Grunde), mit Freuden begrüßt. Sie sind gegenwärtig namentlich in zwei Konstruktionen verbreitet.

Eine metallene Kapsel *a* ist mit einem elastischen, wellenförmig gestalteten Deckel *b* verschlossen und luftleer gemacht. Durch den Druck der äußeren Luft würde der Deckel in die Kapsel gedrückt werden; dies wird indes verhindert durch die Spirale *d*, welche mittels des Hebels *c*, welcher in *e* drehbar ist, den Kapseldeckel so weit hebt, daß er der äußeren Luft das Gleichgewicht hält. — Nimmt der äußere Luftdruck zu,

so wird der elastische Deckel entsprechend in den luftleeren Raum hineingedrückt; nimmt der Luftdruck dagegen ab, so wird der Deckel durch die Spirale in die Höhe gehoben. Diese Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen und können an der beigefügten Skala abgelesen werden.



Die Aneroidbarometer oder *Holosteriques* sind sehr leicht transportabel und wenig zerbrechlich. Für den Zimmergebrauch werden sie in etwas größerem Format, für den Reisegebrauch etwa in der Größe von Taschenuhren angefertigt. Sie funktionieren anfänglich recht gut, mit der Zeit aber vermindert sich die Elastizität der Metallgehäuse und der Spiralen, und die Angaben werden ungenau. Man muß daher solche Barometer von Zeit zu Zeit mit einem richtigen Quecksilberbarometer vergleichen.

Die Anwendung der Barometer geschieht durchweg auf Grund der Tatsache, daß sie den Druck der Luft anzeigen. Der letztere entspricht am Meeresspiegel einer Quecksilbersäule von durchschnittlich 760 mm Höhe und wird als normaler Barometerstand angenommen. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden die Resultate, falls das Gegenteil nicht ausdrücklich angegeben ist, stets auf diesen Barometerstand (760 mm) berechnet, außerdem wird derselbe in der Regel für die Temperatur von 0° reduziert, denn durch höhere Temperaturen erfährt das Quecksilber eine Ausdehnung, welche für wissenschaftliche Beobachtungen von der Barometerhöhe abzuziehen ist.

Von den vielen Anwendungen, welche das Barometer erfährt, wollen wir nur anführen die Höhenmessung (*Hypsometrie*) und die Wetterprognose.

1. Höhenmessung. Die Dichte der Luftschicht nimmt mit der Erhebung von der Erdoberfläche in fast proportionalem Verhältnis ab. Es beruht dies darauf, daß die Luft ein Körper ist, daß also die unteren Schichten unter dem Druck des gesamten Luftmantels, höher gelegene Schichten aber nur unter dem Druck eines Teiles des Luftmantels stehen. Ist man also im stande, den Luftdruck zu bestimmen, so kann man aus diesem einen ziemlich genauen Schluß auf die Höhe eines Punktes ziehen. Nur ist es notwendig, daß man, beispielsweise bei der Messung eines Berges, zu der nämlichen Zeit Barometerbeobachtungen im Tale anstellt, da ja der Luftdruck, wie wir gleich sehen werden, kein konstanter ist, sondern stetig wechselt. Aus der Differenz der Barometerstände läßt sich die Höhe eines Punktes berechnen. Für diese Zwecke sind in recht praktischer Weise kleine Aneroidbarometer konstruiert, deren Skala aus dem Barometerstande sofort die Ablesung der Höhe in Metern gestattet.

2. Wetterprognose. Neben dem Thermometer ist wohl das Barometer in seiner Eigenschaft als Wetterprophet das populärste wissenschaftliche Instrument.

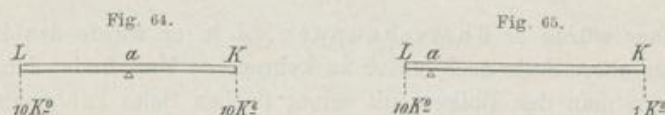
Die Anwendung des Barometers zu diesem Zwecke beruht darauf, daß trockene Luft spezifisch schwerer ist als Wasserdampf. Es wird daher der Druck der Luft auf die Quecksilbersäule umso größer sein, je geringer der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist; umgekehrt wird der Luftdruck abnehmen, je mehr die Atmosphäre mit Wasserdämpfen gesättigt ist. Da nun Niederschläge in Form von Regen etc. um so sicherer zu erwarten sind, je mehr die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so gibt das Fallen oder Steigen des Barometers einen immerhin brauchbaren Anhalt für Beurteilung des kommenden Wetters. Hierzu kommt noch der Umstand, daß durch den steigenden oder abnehmenden Luftdruck uns unter Umständen Feuchtigkeitsdifferenzen von hochgelegenen Luftschichten angezeigt werden können, von denen wir nach der Beurteilung der unteren Luftschichten nichts wissen würden.

3. Wagen.

Alle irdischen Körper ziehen sich gegenseitig an; die Stärke der Anziehungskraft ist proportional der Masse der Körper, d. h. sie ist umso größer, je größer die Masse eines Körpers ist. In dieser Weise äußern alle Körper, welche auf der Erde sich befinden, Anziehungskräfte aufeinander. Dieselben aber sind verschwindend gering im Vergleich zu der Kraft, mit welcher die Erde infolge ihrer großen Masse alle irdischen Körper anzieht. Diese Kraft nennen wir die Anziehungskraft der Erde, Schwerkraft oder Gravitation. Wir denken sie uns im Mittelpunkte der Erde konzentriert und schließen auf ihr Vorhandensein aus der Tatsache, daß alle Körper nach der Richtung des Erdzentrums hin angezogen werden. — Entfernen wir einen Körper von der Erdoberfläche, so zeigt er das Bestreben, wieder zu dieser zurückzukehren, „er fällt zu Boden“. Verhindern wir das Herabfallen dadurch, daß wir ihn aufhängen oder ihm eine genügend starke Unterlage geben, so wird dadurch die Anziehungskraft der Erde nicht aufgehoben; sie bleibt vielmehr bestehen und äußert sich durch den Zug bzw. Druck, den der am Fallen gehinderte Körper auf seine Unterlage bzw. sein Befestigungsmittel ausübt. — Diesen Druck (oder Zug) nennen wir das (absolute) Gewicht eines Körpers. Dasselbe ist proportional der Masse der Körper, weil ja die Kraft, mit welcher Körper sich gegenseitig anziehen, proportional ihrer Masse ist.

Unter Wagen verstehen wir Instrumente, welche dazu dienen, das Gewicht oder die Schwere der Körper festzustellen, bzw. mit demjenigen bekannter Körper (der Gewichte) zu vergleichen. Da die für uns in Frage kommenden Wagen sämtlich auf den Hebelgesetzen basieren, so sollen zunächst die wichtigsten der letzteren besprochen werden.

Unter einem physischen Hebel verstehen wir einen um einen Punkt drehbaren (gewöhnlich langgestreckten) Körper. Liegt der Dreh-



punkt an dem einen Ende des Hebels, so ist der Hebel ein einarmiger; liegt er dagegen zwischen den beiden Enden, so ist der Hebel zweiarmig. Sind im letzten Falle beide Hebelarme gleich lang (Fig. 64), so ist der Hebel ein gleicharmiger, trifft dies nicht zu, so ist er ungleicharmig (Fig. 65).

Ein gleicharmiger Hebel ist im Gleichgewicht, wenn an beiden Enden gleiche Kräfte wirken, wenn also die Kraft $K =$ der Last L ist. — Ein ungleicharmiger Hebel dagegen ist im Gleichgewicht, wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge der Hebelarme. In Fig. 65 ist die Last $L = 10$ kg; die Kraft K am längeren Hebelarme beträgt 1 kg. Der Hebel KL wird im Gleichgewicht sein, wenn aK 10mal länger ist als aL .

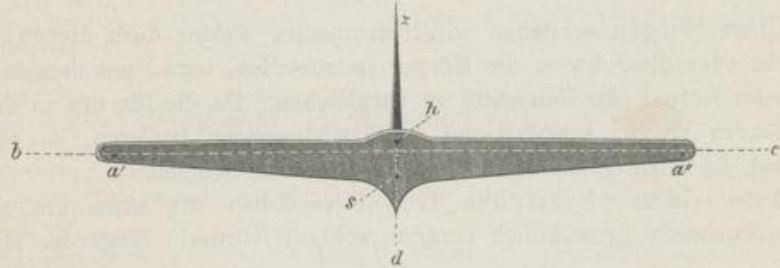
Die gebräuchlichsten Wagen sind Anwendungen des gleicharmigen Hebels. Der wichtigste Bestandteil derselben ist der Wagebalken (Fig. 66), ein in besonderer Weise konstruierter gleicharmiger Hebel. —

An demselben sind nachstehende Punkte und Teile zu unterscheiden: der Unterstützungspunkt h (das *Hypomochlium*), der Schwerpunkt s , die Aufhängepunkte a' und a'' und die Zunge z .

Ein richtig konstruierter Balken muß nachstehende Anforderungen erfüllen:

1. Der Unterstützungspunkt muß senkrecht etwas oberhalb des Schwerpunktes liegen. Fielen Schwerpunkt und Unterstützungspunkt zusammen (man denke an eine im Mittelpunkte drehbare kreisrunde Scheibe), so würde der Balken bei gleicher Belastung in jeder Lage im Gleichgewichte sein, er würde also nicht schwingen; bei der geringsten Belastungsdifferenz auf einer Seite würde er, ohne zu schwingen, sich stark neigen oder ganz hinab sinken. — Läge jedoch der Unterstützungspunkt unterhalb des Schwerpunktes, so würde der Balken bei gleicher Belastung zwar im Gleichgewicht sein, bei der geringsten Belastungs-

Fig. 66.



differenz aber würde er überschnappen, d. h. er würde das Bestreben haben, seine obere Seite nach unten zu kehren. — Man findet den Schwerpunkt, indem man den Balken mit seiner flachen Seite auf einem spitzen Gegenstande balancieren läßt.

2. Die Entfernung vom Unterstützungspunkt zu den beiden Aufhängepunkten muß die gleiche sein, d. h. der Balken muß gleichschenkelig sein. Wäre dies nicht der Fall, so würde ein an dem kürzeren Arme wirkendes Gewicht einem gleichen, am längeren Arme wirkenden nicht das Gleichgewicht halten können.

3. Die Aufhängepunkte müssen mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene liegen, d. h. man muß sie durch eine gerade Linie bc verbinden können. Läge der Unterstützungspunkt unterhalb dieser Linie, so würden bei zunehmender Belastung Schwerpunkt und Unterstützungspunkt allmählich zusammenfallen. Der Balken würde dann bei gleicher Belastung nicht mehr schwingen und durch ein geringes Uebergewicht einen bedeutenden Ausschlag, ohne zu schwingen, zeigen. Läge umgekehrt der Unterstützungspunkt über dieser Linie, so würde bei zunehmender Belastung der Schwerpunkt immer tiefer sinken und die Wage dadurch unempfindlicher werden.

Schwerpunkt und Unterstützungspunkt dürfen also niemals zusammenfallen; der erstere muß senkrecht unter dem letzteren liegen. Je weiter nun diese beiden Punkte auseinander liegen, umso weniger empfindlich ist eine Wage; die Empfindlichkeit steigt, je mehr sich beide Punkte nähern. An besseren Wagen ist senkrecht ober- oder unterhalb des Schwerpunktes, z. B. in *d*, eine verstellbare Schraube angebracht. Durch Verstellen derselben kann der Schwerpunkt dem Unterstützungspunkt genähert oder von ihm entfernt und dadurch die Empfindlichkeit der Wage reguliert werden.

Auch das Material und die Bearbeitung des Balkens sind für sein Funktionieren von Wichtigkeit. Der Balken darf nicht zu schwer sein, doch muß er genügende Festigkeit, dabei möglichst wenig Elastizität besitzen, damit die Aufhängepunkte mit dem Unterstützungspunkte in einer Ebene bleiben. Stahl oder Eisen benutzt man nur für ganz grobe Wagebalken; für bessere Wagen ist sorgfältig gehämmertes Messing ein vorzügliches Material; für die feinsten Wagebalken wird gegenwärtig das leichte, aber feste Aluminium verwendet. — Damit an dem Unterstützungspunkte und den Aufhängepunkten möglichst wenig Reibung vorhanden ist, und die Gewichte auch wirklich an diesen Punkten wirken, gibt man diesen die Form dreikantiger Achsen aus gehärtetem Stahl und läßt ihre Schneiden auf Pfannen von Stahl oder Achat spielen. — Bei den Säulenwagen ruht der Balken auf einer feststehenden Stahl- oder Achatpfanne, bei den Handwagen in der sog. Schere.

Da die Empfindlichkeit einer Wage bei zunehmender Belastung, weil der Schwerpunkt sinkt, abnimmt und hierbei die Eigenschwere des Instrumentes gleichfalls in Frage kommt, so pflegt man für verschiedene Gewichtsmaxima verschiedene Wagen zu besitzen. Eine Notiz auf dem Balken gibt an, welche größte Tragfähigkeit einer solchen Wage zugemutet werden darf. Eine gut konstruierte Wage muß bei voller Belastung noch etwa $\frac{1}{10\ 000}$ Tl. der Maximalbelastung durch einen deutlichen Ausschlag anzeigen, d. h. eine 10 g-Wage muß bei Belastung mit 10 g auf beiden Seiten noch durch 0,001 g einen deutlichen Ausschlag zeigen. — Eine Wage mit 0,5 kg muß noch deutlich bei voller Belastung 0,05 g anzeigen u. s. w.

Die Prüfung und Behandlung einer Wage ergibt sich nach dem Gesagten von selbst. Es handelt sich zunächst darum, festzustellen, ob die genannten Bedingungen erfüllt sind; die Behandlung muß bezwecken, den Status praesens zu erhalten. Zur Prüfung bringe man die Wage durch Auflegen von Papierstückchen etc. ins Gleichgewicht und tariere dann irgend einen Gegenstand, indem man kleine Schrote in ein Behältnis wirft, recht genau. Ist vollkommenes Gleichgewicht erzielt, so muß, wenn man jetzt Gegenstand und Gewicht auswechselt, das Gleichgewicht erhalten bleiben, anderenfalls wäre die Wage nicht gleicharmig. Um die Empfindlichkeit zu prüfen, beschwert man die Wage beiderseits mit der höchsten zulässigen Belastung und sieht dann, welches geringste Gewicht im stande ist, einen deutlichen Ausschlag hervorzu- bringen. Erfüllt die Wage diese Bedingungen und schwingt sie dabei ruhig und gleichmäßig, so ist sie richtig konstruiert. — Um Wagen im guten Zustande zu erhalten, muß man sie vor schädlichen (Säuredämpfen) und gewaltsamen (Stöße, zu große Belastung) Einflüssen möglichst schützen. Die Reinigung des Balkens beschränke sich auf ein Entfernen des Staubes mit einem Pinsel; die Schneiden und Pfannen werden mit Leder abgerieben. Um dieselben vor Rost zu schützen, darf man sie mit einer minimalen Menge Vaseline abreiben, doch sei man damit vorsichtig, denn ein wenig zu viel erzeugt Adhäsion zwischen Schneide und Pfanne, und Adhäsion schädigt die Empfindlichkeit der Wage. Um Säulenwagen vor unnützem Schwingen zu schützen, beschwert man sie einseitig, etwa mit den Tarierebechern, feinere Instrumente besitzen „Arretierungen“, d. h. Vorrichtungen, durch welche Balken und Schalen so in der Schwebe gehalten werden, daß Pfannen und Schneiden sich nicht berühren. — Handwagen werden am besten in der üblichen Weise aufgehängt.

Bevor man eine Wägung, namentlich mit Handwagen, ausführt, überzeuge man

sich von dem brauchbaren Zustande der Wage, denn gar häufig kommt es vor, daß die Haken der Handwagen sich verschlingen; in diesem Falle wirkt das Gewicht nicht am Aufhängepunkt, die Wägung wird also falsch.

Dezimalwagen. Dieser Instrumente bedient man sich vorteilhaft zum Abwägen größerer Lasten. Sie sind eine Kombination von Hebeln und basieren auf dem Gesetz, daß ein ungleicharmiger Hebel dann im Gleichgewicht ist, wenn Kraft und Last sich umgekehrt verhalten wie die Länge der Hebelarme, d. h. ein 3mal längerer Hebelarm wird durch $\frac{1}{3}$ des am kürzeren Arme wirkenden Gewichtes im Gleichgewicht erhalten werden.

Die Dezimalwage besteht aus dem ungleicharmigen Hebel AB und der durch zwei einarmige Hebel EF und HK gebildeten Brücke. Der Hebelarm AC ist 10mal so lang wie das Stück CD . Eine in D wirkende Last würde also durch den zehnten Teil ihres Gewichtes, welcher bei A angehängt ist, im Gleichgewicht erhalten werden.

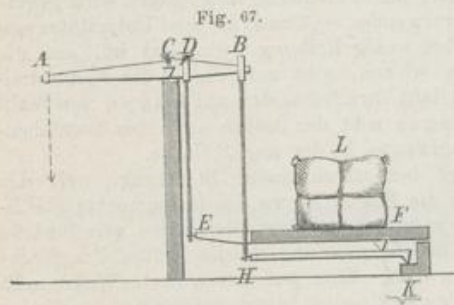


Fig. 67.

Die Wägungen würden jedoch unbequem werden, wenn die Brücke nicht vorhanden wäre. Dieselbe ist so konstruiert, daß das Verhältnis der Entfernung von $CD : CB$ dasselbe ist wie $FK : HK$. Dadurch ergibt sich, daß eine auf der Brücke ruhende Last so wirkt, als wäre sie an D befestigt. — Nehmen wir an, die Entfernung CD wäre $\frac{1}{10}$ von CB , diejenige FK $\frac{1}{6}$ von HK und die Last L betrüge 60 kg, dann würden folgende Verhältnisse eintreten: die Last L (60 kg) wirkt auf den Hebel EF ; ihre Wirkung verteilt sich dabei auf die Punkte E und F . Nehmen wir an, sie wirke auf E mit 30 kg und auf F gleichfalls mit 30 kg. Durch die Stange DE erfolgt dann ein Zug an dem Punkte D von 30 kg. Die bei F wirkende Kraft von 30 kg verteilt sich ihrerseits auf den Hebel HK und wird, da HK 6mal länger ist als FK , im Punkte H nur mit dem sechsten Teil von 30 kg, also mit 5 kg, wirken. Dieses Gewicht wirkt durch die Stange BH auf den Punkt B . Da aber CB 6mal länger ist als CD , so werden die bei B in Aktion tretenden 5 kg ebenso viel leisten, als ob bei D 30 kg vorhanden wären. Addiert man die bei D wirkenden Gewichte, so erhält man 60 kg, also die ursprüngliche Last. Dieser letzteren wird, weil der Hebelarm AC 10mal länger ist als CD , der zehnte Teil ihrer Eigenschwere, also 6 kg, bei A das Gleichgewicht halten.

Würde man den Hebelarm AC noch 10mal größer konstruieren, also 100mal größer als CD machen, so hätte man eine Zentesimalwage.

Die Brückenwagen haben den Vorzug, daß es bei ihrer Benützung gleichgültig ist, ob die Last auf der Mitte der Brücke ruht oder nicht, da, auch eine andere Verteilung der Last vorausgesetzt, als wir oben angenommen hatten, das Resultat das gleiche bleibt. Sie gestatten ferner ein sehr sicheres Abwägen, da die Brücke bei jeder Belastung parallel bleibt.

Wagen und Gewichte, welche für den öffentlichen Verkehr bestimmt sind, müssen von der zuständigen Behörde (Eichamt) geeicht sein.

Für den pharmazeutischen Gebrauch sind nur solche Wagen zulässig, welche außerdem noch mit dem Präzisionsstempel versehen sind.

4. Spezifisches Gewicht.

Der Druck, welchen ein Körper auf seine Unterlage ausübt — und welcher, wie aus dem vorigen Thema hervorgeht, bedingt wird durch die Anziehungskraft der Erde — heißt sein Gewicht. Das absolute Gewicht gibt an, in welchem Verhältnisse der von einem Körper ausgeübte Druck steht zu demjenigen, welchen gegebene und von uns Gewichte genannte Körper verursachen. — Im Gegensatz hierzu stellt das spezifische Gewicht fest, wie schwer ein Körper als Gattung (Spezies) und nicht als Individuum ist. Das spezifische Gewicht ist das Gewicht der Volumeneinheit und gibt an, in welchem Verhältnisse die absoluten Gewichte gleicher Volumina von verschiedenen Körpern stehen. Mit anderen Worten, es gibt uns darüber Auskunft, wie oftmal schwerer oder leichter ein Volumen irgend eines Körpers ist als ein gleiches Volumen eines anderen. — Der leichteren Orientierung wegen ist man übereingekommen, als Einheit für alle flüssigen und festen Körper das Gewicht des Wassers anzunehmen, während für gasförmige Körper teils das Gewicht der Luft, teils dasjenige des Wasserstoffes als Einheit gilt. — Außerdem ist hervorzuheben, daß bei wissenschaftlichen Angaben, falls nichts anderes bemerkt ist, stets das Gewicht eines Volumen Wassers von $+4^{\circ}$ C. als Einheit vorausgesetzt wird; die für die Praxis und namentlich für die Pharmazie geltenden Angaben dagegen sind fast durchweg auf Wasser von 15° C. Temperatur als Einheit bezogen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten ist die für uns wichtigste und kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Am besten ist es natürlich, wenn der in Frage kommende Körper die Vergleichstemperatur von 15° C. besitzt; für Fälle, in denen diese Voraussetzung nicht zutrifft, existieren für die gebräuchlichsten Substanzen Tabellen, welche über die spezifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen Aufschluß geben.

1. Durch direkte Wägung. Man benützt hierzu Pyknometer genannte Gläschen, deren Volumeninhalt genau bekannt ist. Angenommen, man habe ein 100 g-Pyknometer, also ein Fläschchen, welches, bis unter den Stopfen, Fig. 68 oder bis zur Marke Fig. 69 angefüllt, genau 100 g Wasser von 15° C. faßt. Wollen wir mit diesem das spez. Gewicht von *Spiritus dilutus* oder *Chloroform* bestimmen, so verfahren wir folgendermaßen: Das vollkommen trockene und Lufttemperatur besitzende Gläschen wird tariert, darauf mit der zu untersuchenden Flüssigkeit erst ausgespült und dann bis unter den Stopfen — und zwar so, daß keine Luftblase sich bildet — oder

Fig. 68.



Fig. 69.



genau bis zur Marke angefüllt. Man wischt nun sorgfältig etwa übergeflossene Anteile ab und bestimmt nun das absolute Gewicht des Inhaltes. Dasselbe muß bei *Spiritus dilutus* 89,2—89,6, bei Chloroform 148,5—148,9 g betragen. Aus diesen Zahlen, welche das absolute Gewicht der zu untersuchenden Substanzen repräsentieren, erhalten wir durch Division¹⁾ mit dem absoluten Gewichte des gleichen Volumens Wasser (100 g) die betreffenden spezifischen Gewichte.

$$\frac{89,2}{100} = 0,892 \quad \frac{89,6}{100} = 0,896 \text{ für Spiritus dilutus.}$$

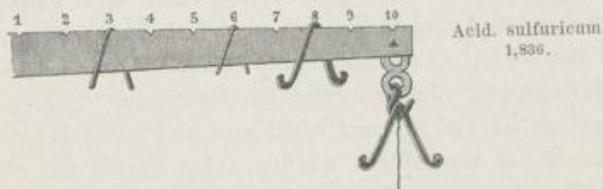
$$\frac{148,5}{100} = 1,485 \quad \frac{148,9}{100} = 1,489 \text{ für Chloroform.}$$

Es ist selbstverständlich gleichgültig, welchen Inhalt das Fläschchen hat, in der Praxis aber empfehlen sich Gläser, deren Inhalt möglichst einfachen Zahlen entspricht, also 100, 50 etc. g-Gläser. Vorteilhaft ist es ferner, ein für allemal das Gewicht des Gläschens auf diesem mit einem Diamanten ganz fein zu notieren.

2. Durch Instrumente, welche auf dem *Archimedesschen* Prinzip beruhen. Die Beobachtungen, welche dieser Naturforscher und Philosoph über das spezifische Gewicht gemacht hatte, werden in dem Satze zusammengefaßt, daß ein Körper in einer Flüssigkeit soviel an Gewicht verliert, als das Gewicht des von ihm verdrängten Volumens der betreffenden Flüssigkeit beträgt. Angenommen, wir hätten einen genau 100 g wiegenden und 100 ccm Wasser verdrängenden Zylinder, so würde dieser, in Wasser gebracht, gar nichts wiegen; in Spiritus gebracht, würde er, da 100 ccm desselben 83 g wiegen, diese 83 g seines Gewichtes verlieren und nur 17 g wiegen u. s. w.

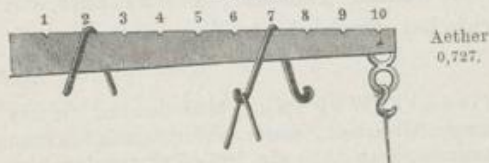
a) Die hydrostatische Wage. Obgleich sich jede gut ziehende Balkenwaage für Bestimmung des spez. Gewichtes einrichten läßt, so ist doch das von *Mohr* an-

Fig. 70 a.



gegebene Instrument, die *Mohrsche* Wage (eine Abart derselben ist die sog. *Westphal-*sche Wage), hierfür ganz besonders im Gebrauch. — Die *Mohrsche* Wage hat einen

Fig. 70 b.

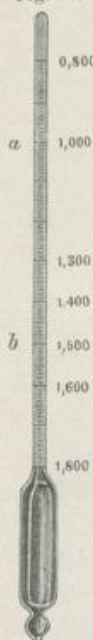


gleicharmigen Balken, dessen einer Arm von dem Drehpunkt bis zum Aufhängepunkt in 10 gleiche Teile geteilt ist. Der Aufhängepunkt dieses Armes trägt an einem Platindraht ein Thermometerkörperchen, welchem ein am ungeteilten Arme angebrachtes

¹⁾ Jede Division ist ein Vergleich zweier Grössen.

Gegengewicht genau das Gleichgewicht hält. Als Gewichte sind dem Instrument Draht-
haken beigegeben, von denen die einen genau so viel wiegen, als das Gewicht des von
dem Thermometerkörperchen verdrängten Wassers (bei 15° C.) beträgt. Die zweite
Sorte Gewichte ist $\frac{1}{10}$, die dritte Sorte $\frac{1}{100}$ der ersten Gewichte. Beim Gebrauche
taucht man das Thermometerkörperchen ganz unter die Flüssigkeit und belastet nun
den Balken mit den Gewichten so lange, bis Gleichgewicht eintritt. Hatte man Wasser,
so würde eins der größten Gewichte bei 10 gerade das Gleichgewicht herstellen, es
zeigt also hier das spez. Gewicht 1,00 an. Schiebt man dasselbe Gewicht auf Ein-
schnitt 9, so wiegt es hier nur $\frac{9}{10}$ so schwer, bei 8 nur $\frac{8}{10}$ so schwer; die ersten

Fig. 71.



Dezimalen werden also durch die großen Gewichte angezeigt, sofern diese innerhalb der Einschnitte 1 und 10 ruhen. Die zweite Gewichtsgröße zeigt die zweiten Dezimalen, die dritte Gewichtsgröße die dritten an.

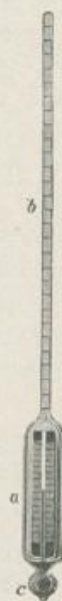
Es würde also bei Bestimmung des spez. Gewichtes der Schwefelsäure und des Aethers die Verteilung der Gewichte durch die beigegebenen Zeichnungen erläutert sein. Fallen zufällig zwei Gewichte auf denselben Einschnitt, so hängt man das kleinere, wie in Fig. 70 b angegeben, an den Haken der größeren.

b) Durch Aräometer. Bringt man einen Gegenstand in Wasser, so wird er, falls er leichter ist als die von ihm verdrängte Wassermenge, schwimmen, d. h. er wird nur bis zu einem gewissen Punkte in das Wasser eintauchen, so weit nämlich, bis die verdrängte Wassermenge gleich seinem absoluten Gewicht ist. Bringt man denselben Körper in eine leichtere Flüssigkeit als Wasser, z. B. Spiritus, so wird natürlich erst ein größeres Volumen derselben als vorher vom Wasser dem absoluten Gewichte des Körpers gleich sein, der Körper wird also in Spiritus tiefer einsinken als in Wasser. Umgekehrt wird der nämliche Gegenstand in einer schwereren Flüssigkeit als Wasser, z. B. in Chloroform weniger tief einsinken, weil vom Chloroform schon ein geringeres Volumen als vom Wasser dem absoluten Gewicht des Körpers gleichkommt. Auf diese Tatsachen sind die „Aräometer“ genannten Instrumente konstruiert. Dieselben sind zylindrische Glaskörper, welche an ihrem Ende, um ihnen unter allen Umständen senkrechte Lage zu sichern, durch Quecksilber oder Bleischrote stark beschwert sind; nach oben hin verjüngen sie sich zu einer an allen Teilen gleichweiten Spindel,

welche die Skala enthält. — Nehmen wir an, ein ganz einfaches Aräometer sänke in Wasser von 15° C. bis zur Marke *a* ein, in einer von uns hergestellten Probe-
flüssigkeit von 1,5 spez. Gewicht bis zum Punkte *b*, so würden wir den Raum zwischen *a* und *b* in fünf gleiche Teile teilen und auf diese Weise die ersten Dezimalen bestimmen können. Die gleiche Teilung könnten wir nach oben hin vornehmen und unter Umständen noch die zweiten Dezimalen feststellen, indem wir die einzelnen Zwischenräume nochmals in $\frac{1}{10}$ Teile teilten. — Dies würde aber nur dann genau auszuführen sein, wenn die Zwischenräume groß genug sind, und dies hängt wieder damit zusammen, daß die Spindel dünn genug ist. Auf diese Weise würden wir genötigt sein, mit sehr zerbrechlichen und langen Apparaten zu arbeiten. Man benutzt daher in der Praxis mehrere kleinere Instrumente, welche das spez. Gewicht nur innerhalb gewisser Grenzen anzeigen, und spricht also von Aräometern für leichtere und schwerere Flüssigkeiten als Wasser (Fig. 71).

Eine besondere Art von Aräometern sind die Alkoholometer. Dieselben tragen an Stelle der gewöhnlichen, auf Wasser bezogenen Skala eine solche, welche bei *b* sofort den Prozentgehalt des Alkohols abzulesen gestattet. Diese Alkoholometer enthalten in ihrem weiteren Teil *a* in der Regel auch noch ein Thermometer. Generell heißen alle Aräo-

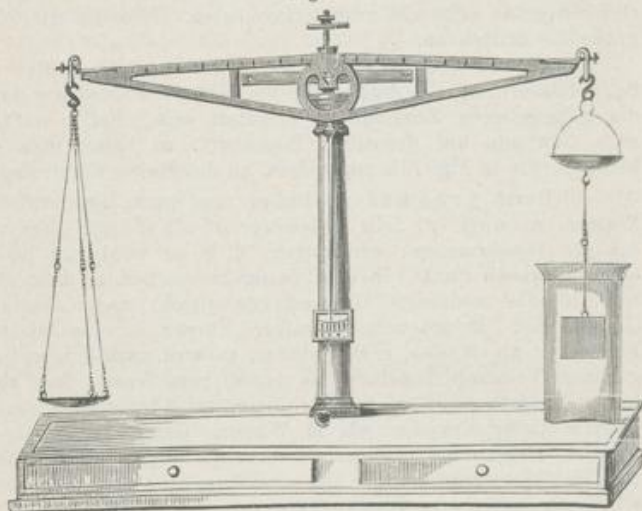
Fig. 72.



meter, welche in ihrem Bauche Thermometer eingeschmolzen enthalten, „Thermoaräometer“ (Fig. 72).

Bei dem Gebrauche der Aräometer ist von Wichtigkeit, daß man sie nicht in zu enge Zylinder einsenkt, damit sie im Schwimmen nicht von der Adhäsion der Glaswandungen beeinflusst werden; daß sie niemals eine Gefäßwandung berühren dürfen, versteht sich hieraus von selbst. Beim Ablesen verfährt man am besten so, daß man den Zylinder vollkommen

Fig. 73.



vollgießt und die Ablesung alsdann mit Hilfe eines hinter die Spindel gehaltenen Stückes Spiegelglas vornimmt.

Die Ablesung ist nicht da vorzunehmen, wo die Flüssigkeit sich als „Wulst“ an der Spindel heraufgezogen hat, sondern man liest da ab, wo der Flüssigkeitsspiegel — wenn man sich den Wulst wegdenkt — die Skala schneiden würde.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes fester Körper geschieht durch die hydrostatische Wage (Fig. 73).

Derselben ist zu diesem Zwecke eine kleinere mit einem Haken versehene Wagschale beigegeben, in welchen ein Metall(Platin)draht eingehängt werden kann. Angenommen, man wolle das spez. Gewicht des Bleies bestimmen, so verfähre man dazu folgendermaßen: Man bestimmt zunächst auf einer möglichst empfindlichen Wage das absolute Gewicht eines Stückes Blei; dasselbe soll in unserem Falle = 50 g sein. Hierauf biegt man einen dünnen Platindraht so, daß er unten eine Schlinge bildet, in die man das zu untersuchende Bleistück einklemmen kann, oben aber eine kleine Oese besitzt. Diesen Draht hängt man mit der Oese an den Haken der kleinen Wagschale an, bringt sein unteres Ende bis zu einem bestimmten Punkte in ein Becherglas mit destilliertem Wasser von 15° C. und setzt die Wage ins Gleichgewicht. Hierauf klemmt man das Bleistück in die Drahtschlinge und sucht nun das Gleichgewicht herzustellen. Es würden hierzu 45,62 g nötig sein. Diese Differenz rührt daher, daß das Bleistück im Wasser so viel von seinem Gewichte verliert, als das von ihm verdrängte Volumen Wasser wiegt. Das Gewicht dieses Volumens findet man durch Subtraktion der beiden

erhaltenen Zahlen $50 - 45,62 = 4,38$. Es beträgt 4,38 g. Diese Zahl also repräsentiert das Gewicht des dem Bleistück entsprechenden Volumens Wasser. Dividiert (vergleicht) man das Gewicht des Bleies mit dem des gleichen Volumens Wasser, so erhält man das spez. Gewicht des Bleies mit 11,4:

$$50,0 : 4,38 = 11,4.$$

Diese Bestimmungen können auch mit jeder Hand- oder Tariervage ausgeführt werden; man hängt dann den Draht an den Bügel oder an eine Schnur der Wagschale an.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten gehört zu den im pharmazeutischen Laboratorium sich regelmäßig wiederholenden Operationen. In der Regel ist man in der Lage, namentlich bei Salzlösungen, Säuren, Alkohol, Aether u. s. w., aus dem spezifischen Gewicht einen Schluß auf deren Gehalt oder Reinheit zu ziehen. Eine Ausnahme macht u. a. die Essigsäure, aus deren spezifischem Gewicht man nicht ohne weiteres auf ihren Gehalt schließen kann (siehe Essigsäure).

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper ist namentlich für die Mineralogie, Geologie und Metallindustrie von Bedeutung. So kann durch dieselbe z. B. festgestellt werden, ob Münzen, Schmucksachen u. s. w. echt oder Falsifikate sind, da die Edelmetalle, namentlich Gold und Platin, durch ihre hohen spezifischen Gewichte von den unedlen charakteristisch sich unterscheiden.

Spezifisches Gewicht gasförmiger Körper. Bestimmungen des spezifischen Gewichtes gasförmiger Körper sind Operationen, welche im pharmazeutischen Laboratorium kaum ausgeführt werden.

Rechnerisch ist das spez. Gewicht von Gasen leicht zu bestimmen. Nimmt man den Wasserstoff als Einheit an, so ist das spez. Gewicht aller elementaren Gase (d. h. aller gasförmigen Elemente) = dem Atomgewichte. Z. B. ist das spez. Gewicht des Sauerstoffs = 16, des Stickstoffs = 14, des Chlors = 35,5. Das spez. Gewicht der gasförmigen Verbindungen dagegen ist = dem halben Molekulargewicht. So ist z. B. das spez. Gewicht der Kohlensäure = 22, dasjenige der Salzsäure = 18,25, dasjenige des Ammoniaks = 8,5, des Methans = 8 u. s. w.

Wählt man nicht den Wasserstoff als Einheit, sondern die Luft, so hat man die vorher gefundenen spez. Gewichte durch 14,44 (s. S. 35) zu dividieren. Alsdann findet man die spez. Gewichte (Luft = 1) für Wasserstoff = 0,06925, für Sauerstoff = 1,108, für Chlor = 2,459, für Kohlensäure = 1,523 u. s. w.

5. Freier Fall der Körper.

Wenn wir einem Körper seine Unterlage entziehen, so fällt er zu Boden. Das ist eine Beobachtung, welche wir täglich machen und die uns daher ohne weiteres einleuchtet. Fragen wir uns nun, aus welchen Ursachen das Herabfallen geschieht, so müssen wir uns in Erinnerung bringen, was in einem der letzten Aufsätze gesagt wurde (S. 575), nämlich daß alle Körper aufeinander Anziehungskräfte ausüben, daß aber bei allen irdischen Dingen die Anziehungskraft, welche sie aufeinander äußern, verschwindend gering ist im Vergleich zu der Kraft, mit welcher

sie sämtlich von der Erde angezogen werden. Diese Anziehungskraft der Erde, auch Schwerkraft, Gravitation, genannt, ist die Ursache des Falles. Wir denken uns die Schwerkraft im Zentrum der Erde konzentriert, also von dort aus mit der größten Energie wirkend, und können nunmehr den Fall als eine Anziehung aller irdischen Körper nach dem „Erdzentrum“ hin definieren. Da in Hinsicht auf die große Masse der Erde alle irdischen Dinge gleich unendlich klein sind, da ferner die Anziehungskraft der Erde sich auf jedes einzelne Körperteilchen in gleicher Weise äußert wie auf die aus solchen zusammengesetzten Körper, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, daß alle irdischen Körper mit der gleichen Stärke nach dem Erdzentrum angezogen werden, daß sie, mit anderen Worten, gleich schnell zu Boden fallen werden. Mit dieser Voraussetzung aber stehen unsere praktischen Wahrnehmungen in direktem Widerspruche. Lassen wir z. B. ein Geldstück und ein Stück Papier aus gleicher Höhe und zu gleicher Zeit zu Boden fallen, so können wir beobachten, daß die Geldmünze sehr viel früher als das Papierstück den Erdboden erreicht. Die Ursache für diesen scheinbaren Widerspruch ist darin zu suchen, daß dem Fallen der Körper durch die Luft ein Widerstand entgegengesetzt wird. Diesen werden dichtere, d. h. spezifisch schwerere Körper leichter überwinden als weniger dichte, d. h. spezifisch leichtere. Daß dem in der Tat so ist, davon können wir uns sehr leicht überzeugen, wenn wir den Widerstand der Luft beseitigen, d. h. wenn wir das Fallen im luftleeren Raum vor sich gehen lassen. Wir machen dann die interessante Beobachtung, daß alle Körper, also z. B. auch ein Geldstück und eine Vogelfeder, gleich schnell zu Boden fallen.

Wie schon eingangs dieses Aufsatzes erwähnt wurde, denken wir uns die Schwerkraft im Mittelpunkt der Erde konzentriert. Sie wirkt also dort am energischsten; je weiter ein Körper vom Mittelpunkt der Erde entfernt ist, desto weniger stark wirkt die Anziehungskraft der Erde auf ihn ein. Die Anziehungskraft der Erde nimmt ab im Quadrat der Entfernung. Ist z. B. die Anziehungskraft im Bereich einer Meile = 1, so wird sie in der Entfernung von 3 Meilen nur noch $\frac{1}{9}$ so stark wirken. — Daß sich das in der Tat so verhält, ersieht man daraus, daß wir schon auf hohen Bergen eine Verminderung der Schwerkraft beobachten können, daß ferner die Schwerkraft an den beiden Polen der Erde stärker wirkt als am Aequator. Der letztere Umstand erklärt sich aus der Form der Erde. Diese ist bekanntlich eine an den Polen abgeplattete Kugel. Die Abplattung beträgt nach Bessel $\frac{1}{299}$, d. h. der kleinste Durchmesser (zwischen den beiden Polen) ist um $\frac{1}{299}$ kleiner als der größte, die Aequatoriallinie verbindende. Es ergibt sich hieraus, daß die Erdoberfläche am Aequator weiter entfernt ist vom Erdzentrum als an den beiden Polen. Hieraus wird sich nach dem vorher Gesagten

ohne weiteres der Schluß ziehen lassen, daß die Schwerkraft auf die am Aequator befindlichen Körper der größeren Entfernung vom Mittelpunkt der Erde wegen in schwächerem Maße einwirken wird als auf die an den beiden Polen befindlichen. Die Richtigkeit dieses Schlusses ist experimentell bewiesen worden; es wurde festgestellt, daß am Aequator das absolute Gewicht der nämlichen Körper ein geringeres ist als an den Polen; ein und dasselbe Pendel macht am Aequator weniger Schwingungen als an den Polen, die Fallgeschwindigkeit der Körper am Aequator ist geringer wie diejenige an den Polen. — Die Fallbewegung und -geschwindigkeit ist seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, durch welche festgestellt wurde, daß die Fallbewegung eine gleichförmig beschleunigte sei, d. h. daß die Geschwindigkeit mit der Dauer der Fallzeit wachse.

Um dieses Gesetz dem Verständnis näher zu bringen, müssen wir ein triviales Gleichnis wählen. — Wenn wir einer Schaukel einen Stoß versetzen, so wird sie aus ihrer Gleichgewichtslage herausgebracht, sie entfernt sich von uns, kehrt infolge der Schwerkraft wieder in ihre senkrechte Lage zurück, schwingt aber, dem Gesetze der Trägheit folgend, in der Richtung auf uns zu weiter. Sie schwingt also nach dem ersten Stoße, wie jedermann bekannt ist, mit einer gewissen Kraft hin und her. Erteilen wir der Schaukel einen zweiten, dritten u. s. w. Stoß, so gelingt es, die Schaukel zu einer Höhe zu schwingen, wie wir sie durch einen einzigen Stoß niemals erreichen würden. Woher kommt das? — Durch den ersten Stoß schwingt die Schaukel mit einer gewissen Kraft hin und her. — Sie würde diese Kraft behalten, wenn dieselbe nicht durch die entstehende Reibung allmählich verloren ginge. — Versetzen wir ihr nun einen zweiten Stoß, so addiert sich die Kraft, mit welcher derselbe ausgeführt wurde, zu derjenigen, welche die Schaukel schon hatte, die Bewegung wird also beschleunigt werden. Und jeder neue Stoß wird zu der vorhandenen Kraft wieder neue hinzufügen, die Bewegung wird durch jeden weiteren Stoß neue Beschleunigung erfahren. Aehnliche Verhältnisse gelten für den freien Fall der Körper.

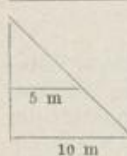
Das Fallen der Körper wird durch die Anziehungskraft der Erde verursacht. Diese Kraft aber wirkt auch noch auf den bereits im Fallen begriffenen Körper ein; es addiert sich daher zu derjenigen Kraft, mit der der fallende Körper sich ursprünglich nach dem Erdzentrum hin bewegte, fortwährend neue Kraft hinzu, die Bewegung wird dadurch eine beschleunigte.

Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß ein fallender Körper unter den für uns zugänglichen Höhenverhältnissen in der ersten Sekunde einen Weg von etwa 5 m (genau 4,90 m) zurücklegt. Wir können daher sagen, die Schwerkraft der Erde wirkt so auf ihn ein, daß er in der Sekunde 5 m zurücklegt. — Da nun die Fallgeschwindigkeit des Körpers zu Anfang des Fallens = 0 war, so muß der fallende Körper, wenn er in gleichförmig beschleunigter Weise in der Sekunde 5 m durch-

laufen hat, am Ende der ersten Sekunde eine Fallgeschwindigkeit von 10 m pro Sekunde besitzen¹⁾. Daran wolle man also festhalten: Ein fallender Körper hat am Ende der ersten Sekunde eine Geschwindigkeit von 10 m, hat aber in der Tat nur einen Raum von 5 m durchlaufen²⁾. Könnte man nun am Ende der ersten Sekunde die weitere Einwirkung der Schwerkraft auf ihn plötzlich aufheben, so würde der betreffende Körper, dem Gesetze der Trägheit folgend, mit einer Geschwindigkeit von 10 m pro Sekunde zu Boden fallen. Das können wir aber nicht, vielmehr wirkt die Schwerkraft auch in der zweiten Sekunde auf den fallenden Körper in gleicher Weise wie in der ersten Sekunde ein, d. h. sie erteilt ihm eine weitere Endgeschwindigkeit von 10 m und nötigt ihn, nochmals einen Weg von 5 m zu durchlaufen. Da der fallende Körper aber am Ende der ersten Sekunde schon eine Endgeschwindigkeit von 10 m hatte, so wird er zu Ende der zweiten eine solche von 20 m haben müssen. Mit dieser Geschwindigkeit würde er zu Boden fallen, wenn die Schwerkraft zu wirken aufhörte; aber diese wirkt weiter auf ihn ein und vermehrt seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Sekunde um weitere 10 m, seine Geschwindigkeit am Ende der dritten Sekunde ist daher = 30 m. In derselben Weise wirkt die Schwerkraft in allen weiter folgenden Sekunden beschleunigend auf die Bewegung des fallenden Körpers ein, so daß die schon vorhandene Geschwindigkeit am Ende jeder folgenden Sekunde sich um 10 m erhöht. Daraus ergibt sich das Gesetz: Die erlangte Endgeschwindigkeit eines Körpers ist proportional der Fallzeit. — Sie beträgt zu Ende der ersten Sekunde 1×10 m, der zweiten 2×10 m, der dritten 3×10 m u. s. w.

Wollen wir die Fallräume bestimmen, welche ein Körper im Verlauf der einzelnen Sekunden durchläuft, so müssen wir folgende Betrachtungen anstellen: Am Ende der ersten Sekunde hat der fallende Körper 5 m durchlaufen, er besitzt aber eine Endgeschwindigkeit von 10 m; er würde also, wenn die Schwerkraft plötzlich zu wirken aufhörte, in der zweiten Sekunde 10 m zurücklegen. Die Schwerkraft aber nötigt ihn, auch in der zweiten Sekunde nochmals 5 m, zusammen also 15 m zurückzulegen. Addiert man den in der zweiten Sekunde zurückgelegten Raum (15 m) zu dem in der ersten Sekunde zurückgelegten (5 m), so ergibt sich daraus, daß der fallende Körper zu Ende der zweiten Sekunde einen Fallraum von 20 m zurückgelegt hat. — Am Ende der zweiten Sekunde aber besitzt der fallende Körper eine Endgeschwindigkeit von 20 m per Sekunde. Diesen Raum würde er im Verlaufe der dritten Sekunde zurücklegen, wenn ihn die Schwerkraft nicht wiederum veranlaßte, 5 m mehr zu durchlaufen. Er durchläuft daher in der dritten Sekunde 25 m. Zählen wir hierzu den am Ende der zweiten Sekunde zurückgelegten Weg von 20 m, so sehen wir, daß der Fallraum eines Körpers am Ende der dritten Sekunde 45 m beträgt. — Stellen wir nun für jede folgende Sekunde die gleiche Rechnung an, so kommen wir zu dem Resultat, daß wir den Fallraum jeder folgenden Anzahl von Sekunden finden, wenn wir in Betracht ziehen bzw. addieren 1. den Fallraum, den ein Körper unter dem Einfluß der Schwerkraft überhaupt in einer Sekunde zurücklegt (5 m), 2. die Endgeschwindigkeit der vorhergehenden Sekunde, 3. den bereits zurückgelegten Weg. Es werden sich z. B. für die ersten sechs Sekunden nachfolgende Resultate ergeben:

Fallzeiten	1	2	3	4	5	6 Sekunden.
1. Fallraum für je eine Sekunde	5	5	5	5	5	5 m
2. Erlangte Endgeschwindigkeiten	0	10	20	30	40	50 "
3. Bereits zurückgelegter Weg	0	5	20	45	80	125 "
Fallräume	5	20	45	80	125	180 m.



¹⁾ Um dies zu verstehen, konstruiere man sich ein Rechteck mit 10 cm Grundfläche. Die unterere Seite desselben stellt die Fallgeschwindigkeit am Ende der ersten Sekunde dar. Zu Anfang des Fallens war die Geschwindigkeit = 0, zu Ende der ersten Sekunde betrug die Fallgeschwindigkeit = 10 m, mithin ist der in der ersten Sekunde zurückgelegte Fallraum oder die mittlere Geschwindigkeit = 5 m.

²⁾ Von dem Verständnis dieser Tatsache hängt das ganze Verständnis der Fallgesetze überhaupt ab.

Betrachten wir die so erhaltenen Zahlen, so ergibt sich, daß sie sich untereinander verhalten wie $1 : 4 : 9 : 16 : 25 : 36$ oder wie $1^2 : 2^2 : 3^2 : 4^2 : 5^2 : 6^2$.

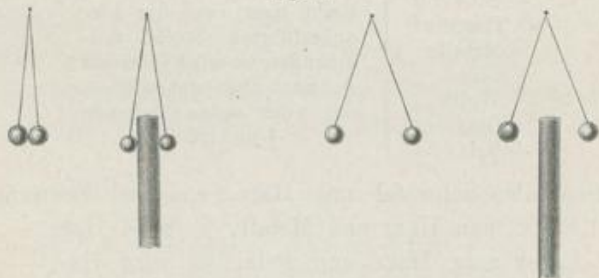
Daraus ergibt sich das Gesetz: Die Fallräume verhalten sich wie die Quadrate der Fallzeiten.

Die Fallgesetze haben ihre experimentelle Bestätigung durch die *Atwoodsche* Fallmaschine gefunden.

6. Elektrizität.

Schon im Altertume war es bekannt, daß gewisse Körper durch Reibung die Eigenschaft erlangen, andere, leicht bewegliche Körper, z. B. Federn, Papierstückchen u. s. w., anzuziehen. Die ersten Beobachtungen dieser Art wurden am Bernstein gemacht; lange Zeit jedoch brachte man diese Erscheinung mit dem Magnetismus in Zusammenhang, bis ums Jahr 1600 *Gilbert* in seiner Schrift *de Magnete* bewies, daß Magnetismus und Elektrizität voneinander verschieden seien; er war es auch, welcher der von ihm als eigentümlich erkannten Kraft den Namen Elektrizität (von *ἤλεκτρον* Bernstein) gab. Er zeigte ferner, daß dieselbe Eigenschaft, d. h. durch Reiben elektrisch zu werden, auch anderen Stoffen,

Fig. 74.



z. B. Glas, Harz, Schwefel, zukomme. Später wurde von *O. v. Guericke* festgestellt, daß leicht bewegliche Körperchen von Elektrizität nicht bloß angezogen, sondern auch abgestoßen werden können. Durch diese Beobachtung wurde die Elektrizität sehr scharf von der Schwerkraft unterschieden, welcher wohl anziehende, nicht aber abstoßende Eigenschaften zukommen. — Im weiteren Verlaufe wurde festgestellt, daß die durch Reiben von Glas erzeugte Elektrizität verschieden sei von der durch Reiben von Harz erzeugten. *Benjamin Franklin* gab später der Glaselektrizität das Zeichen $+$, der Harzelektrizität das Zeichen $-$, weil beide Elektrizitäten bei der Vereinigung 0 geben. — Von bedeutender Wichtigkeit war ferner die von *Steffen Gray* 1727 gemachte Entdeckung der Fortleitungsfähigkeit der Elektrizität.

Harz- und Glaselektrizität. Ein einfacher Versuch überzeugt uns sehr bald, daß es in der Tat zwei verschiedene Arten von Elektrizität gibt. — Hängen wir an dünnen Seidenfädchen zwei Holundermarkkugeln auf und nähern ihnen eine geriebene Glasstange, so werden sie von dieser zunächst angezogen, — sobald sie jedoch mit der Elektrizität des Glases gesättigt sind, weichen sie nicht bloß vor der Glasstange aus, sondern sie stoßen sich nun auch gegenseitig ab (Fig. 74). Nähert man ihnen jetzt rasch eine geriebene Harzstange (Siegellack), so werden sie von dieser lebhaft angezogen. Teilt man ihnen durch Berührung mit der Harzstange von der Elektrizität derselben mit, so fliehen sie wiederum vor der Harzstange und voneinander, werden aber nunmehr von einer geriebenen Glasstange wieder angezogen. — Daraus ziehen wir die Schlüsse, daß es 1. zwei verschiedene Arten von Elektrizität gibt, nämlich Glaselektrizität (positive oder +E.) und Harzelektrizität (negative oder -E.), 2. daß gleichartige Elektrizitäten sich abstoßen, ungleichartige dagegen sich anziehen.

Im natürlichen Zustande besitzen alle Körper gleiche Mengen von jeder der beiden Elektrizitäten. Es gehen ihnen daher elektrische Eigenschaften ab, weil die beiden vorhandenen Elektrizitäten sich gegenseitig aufheben oder neutralisieren. Es haben nun aber verschiedene Körper eine verschiedene Vorliebe für eine der beiden Elektrizitäten, so daß wir beim Zusammenreiben verschiedener Stoffe unter Umständen in dem einen +E., in dem anderen -E. anhäufen. Ist dies der Fall, so tritt die Elektrizität zur Anschauung, wir sagen, die betreffenden Körper sind elektrisch. In nachstehender Tabelle sind die gebräuchlichsten Stoffe nach ihrer Vorliebe für die eine oder andere Elektrizität angeordnet.

- Schwefel	} Reibt man zwei der hier aufgeführten Stoffe miteinander, so wird jedesmal der nach oben stehende -, der nach unten stehende + elektrisch.
Harze	
Metalle	
Seide	
Wolle	
Glas	
+ Pelz	

Reibt man also Schwefel mit Harz, so wird Schwefel -, Harz + elektrisch. Reibt man Harz und Metall, so wird Harz -, das Metall + elektrisch. Reibt man Harz und Pelz, so wird Harz -, Pelz aber + elektrisch. Am besten ist es für die Erregung von Elektrizität, wenn die beiden miteinander zu reibenden Stoffe möglichst weit in dieser Aufstellung auseinanderstehen. — Man reibt daher am besten Glas mit Metallen (Amalgamen) oder Harz mit Pelz.

Leitung der Elektrizität. In Bezug auf die Fortleitung der Elektrizität verhalten sich die verschiedenen Stoffe sehr verschieden. Je nachdem sie die Elektrizität gut, mittelgut oder sehr wenig fortzuleiten vermögen, teilt man sie ein in Leiter, Halbleiter und Nichtleiter.

Leiter.	Halbleiter.	Nichtleiter.
Alle Metalle,	Wasser,	Harze, Schwefel,
Lösungen von Säuren,	trockenes Holz,	Seide, Haare,
„ „ Basen und Salzen.	Alkohol,	Glas, fette Oele,
	Aether,	trockene Luft,
	der tierische Körper.	trockene Gase.

Wegen ihrer vorzüglichen Leitungsfähigkeit werden die Metalle zu elektrischen Leitungen benützt. Am besten leitet das Silber, fast ebenso gut das Kupfer. Auf der guten Leitungsfähigkeit der Metalle beruht auch die Tatsache, daß dieselben durch Reibung anscheinend nicht elektrisch werden; es wird eben die erzeugte Elektrizität von den Metallen im Entstehen sofort wieder abgeleitet. Gut isolierte Metalle dagegen werden durch Reiben nachweisbar elektrisch. — Die Nichtleiter charakterisieren sich durch ihr geringes Leitungsvermögen; man benützt sie daher, um leitenden Körpern die Elektrizität zu bewahren, d. h. um dieselben zu isolieren. Gase und Dämpfe sind im trockenen Zustande Nichtleiter, in feuchtem Zustande dagegen werden sie ihres Wassergehaltes wegen zu Halbleitern.

Die Elektrizität verbreitet sich nur auf der Oberfläche der Körper, und zwar in einer unmeßbar dünnen Schicht. — Hat man zwei an Größe ganz gleiche Metallkugeln, von denen die eine massiv, die andere aber hohl ist, und läßt auf die eine derselben Elektrizität überströmen, so wird, wenn man beide Kugeln miteinander berührt, genau die Hälfte der Elektrizität an die vorher unelektrische Kugel abgegeben. — Auf einer Kugel verbreitet sich die Elektrizität gleichmäßig über die ganze Oberfläche. An anders geformten Flächen sammelt sich die Elektrizität dort im höchsten Grade an, wo die stärkste Krümmung ist. Geht die letztere über ein gewisses Maß hinaus, so wird so viel Elektrizität angehäuft, daß sie nicht mehr gehalten werden kann, sondern abfließt. Darauf ist zurückzuführen der Umstand, daß zum Aufspeichern von Elektrizität stets möglichst kugelförmige Körper (Konduktoren) benutzt werden, ferner die Tatsache, daß spitze Körper die Elektrizität in kurzer Zeit verlieren.

Influenzerscheinungen. Wie schon bemerkt wurde, enthalten alle Körper im nicht elektrischen Zustande große Mengen beider (+ und -) Elektrizitäten, die sich aber gegenseitig das Gleichgewicht halten. Bringen wir nun in die Nähe eines solchen unelektrischen, aber isolierten Körpers einen elektrischen, z. B. +elektrischen, so zieht dieser die -Elektrizität des unelektrischen Körpers an und stößt die +Elektrizität desselben ab. — Der vorher unelektrische Körper wird dabei selbst (-)elektrisch. Entfernen wir den +elektrischen Körper, so vereinigen sich die vorher getrennten Elektrizitäten — man bedenke, daß der Körper isoliert war — wieder und derselbe kehrt dadurch in seinen unelektrischen Zustand wieder zurück. — Setzt man dagegen den unelektrischen Körper mit der Erde in leitende Verbindung und bringt nun den +elektrischen Körper in die Nähe, so wird dieser die -Elektrizität anziehen, die +Elektrizität des ursprünglichen unelektrischen Körpers wird nach der Erde abfließen und an ihrer Stelle wird ein neues Quantum -Elektrizität hinzufließen, so daß der Körper -elektrisch bleibt, selbst wenn wir den +elektrischen Körper jetzt aus seiner Nähe entfernen.

Die Wirkung der Influenz ist sehr mannigfaltig. Es erklärt sich dadurch, daß ein unelektrischer Körper von einem elektrischen angezogen wird; hierbei wird eben die entgegengesetzte Elektrizität des betreffenden Körpers angezogen, die gleichartige aber abgestoßen. — Ist ein +elektrischer Körper einer -elektrischen Spitze gegenüber, so ziehen beide Elektrizitäten sich gegenseitig an und vereinigen sich schließlich. Auf diese Weise erklärt sich das Verschwinden der Elektrizität aus Spitzen.

Auf Erregung von Elektrizität durch Influenz beruhen der Elektrophor und die Leidener Flasche.

Elektrophor. Derselbe besteht aus einem Harzkuchen *H*, der in eine metallene Form *F* gegossen ist und durch diese in leitender Berührung mit der Erde steht.

Fig. 75.



Auf diesen möglichst ebenen Kuchen paßt ein etwas kleinerer Metalldeckel (am besten hohl und aus Zinkblech) *D*, welcher entweder durch Seidenschnüre oder durch einen aufgekitteten Glasstab isoliert ist. — Zum Gebrauche hebt man den Deckel ab und peitscht den Harzkuchen mit einem Fuchsschwanz. — Nach der S. 588 gegebenen Tabelle wird nun der Harzkuchen —elektrisch werden (der Fuchsschwanz +elektrisch). Legt man auf den so vorbereiteten Harzkuchen den Zinkdeckel *D*, so wird die positive Elektrizität desselben nach der dem Harzkuchen zugewendeten Seite hingezogen, die negative Elektrizität nach der entgegengesetzten Seite des Zinkdeckels abgestoßen. Entfernt man jetzt den Zinkdeckel von dem Harzkuchen, so zeigt er keine elektrischen Erscheinungen, weil die beiden Elektrizitäten, nachdem der Ein-

fluß des —elektrischen Harzkuchens unterbrochen ist, sich wieder vereinigt oder neutralisiert haben.

Berührt man jedoch den Deckel, während er auf dem Harzkuchen liegt, mit dem Finger, so wird die nach der dem Harzkuchen abgewendeten Seite abgestoßene —Elektrizität in Gestalt eines Funkens abgeleitet und dafür ein neues Quantum positive Elektrizität zugeführt. Der Deckel enthält jetzt nur +Elektrizität, die er beim Berühren in Gestalt eines Funkens von sich gibt. — Man kann also mittels des Elektrophors beide Arten von Elektrizität erzeugen. In trockener Luft bleibt der einmal erregte Elektrophor wochenlang wirksam, weshalb man ihm den Namen des Elektrizitätsträgers gegeben hat.

Leidener oder Kleistsche Flasche. Ein zylindrisches Gefäß *G* ist inwendig und auswendig so mit Stanniol überzogen, daß das Stanniol zwar bis an den

Fig. 76.

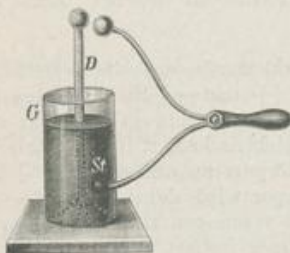


Fig. 77.



Fuß des Gefäßes reicht, der obere Rand des Gefäßes aber einige Zoll frei bleibt. Ein nicht leitender Deckel enthält einen starken Metalldraht *D*, welcher mit der inneren Belegung in leitender Verbindung steht und nach oben hin in einen Metallknopf endigt.

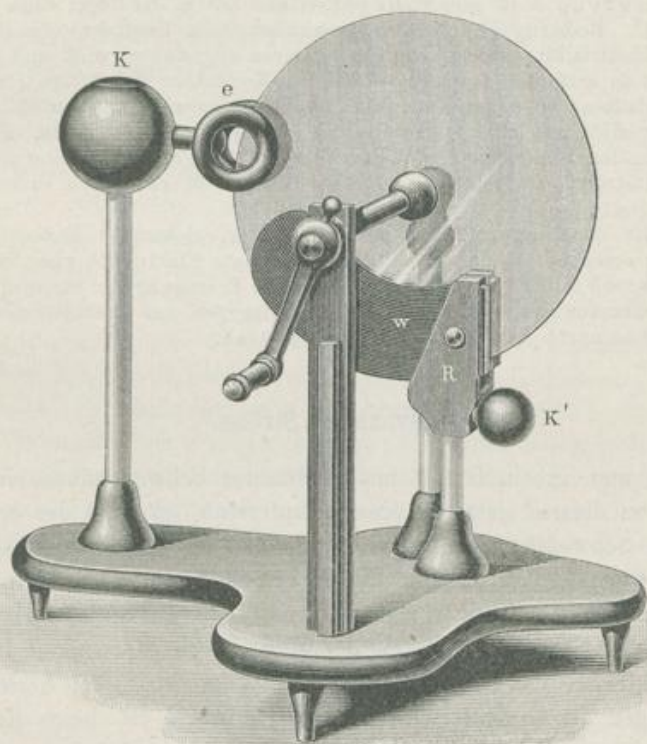
Teilt man, während die äußere Belegung in leitender Verbindung mit der Erde, also z. B. auf einem Tische steht, dem Knopfe z. B. durch den Deckel des Elektrophors positive Elektrizität mit, so verteilt sich diese auf die ganze innere Belegung und häuft durch das Glas hindurch eine gleiche Menge negativer Elektrizität auf der äußeren Belegung an, während die vorher auf der äußeren Belegung vorhandene +Elektrizität nach der Erde abfließt. — Eine so geladene Leidener Flasche enthält also auf der inneren Belegung +Elektrizität, auf der äußeren Belegung —Elektrizität. — Bringt man beide Belegungen miteinander in leitende Verbindung, indem

man mit der einen Hand die äußere Belegung, mit der anderen Hand den Metallknopf berührt, so vereinigen sich beide Elektrizitäten, und da diese Vereinigung in unserem Körper als Leiter vor sich geht, so erhalten wir eine Erschütterung des Nervensystems, die man elektrischen Schlag nennt. Will man einen solchen elektrischen Schlag vermeiden, so bedient man sich des *Henleyschen* Entladers, welcher an einer isolierenden Handhabe zwei leicht verstellbare Metallbügel enthält (Fig. 76).

Vereinigt man mehrere Leidener Flaschen so, daß man einerseits ihre äußeren, andererseits die inneren Belegungen miteinander leitend verbindet, so erhält man eine elektrische Batterie (Fig. 77), in der man erhebliche Mengen von Elektrizität anhäufen kann. Die Batterien aus Leidener Flaschen waren zu Anfang des 19. Jahrhunderts das erste Mittel, größere Mengen von Elektrizität aufzuspeichern.

Elektrisiermaschine. Diese besteht aus einer Scheibe (oder auch aus einem Hohlzylinder) aus Glas, die um eine horizontale Achse drehbar ist und an mehreren

Fig. 78.



durch Federn dagegen gedrückten Lederkissen, dem Reibzeug *R* gerieben wird, und aus dem Konduktor *K*. Die Scheibe ist geschliffenes Spiegelglas; durch ihre Mitte geht eine gläserne Achse, welche in einem Holzgestell ruht, so daß sie nebst der Scheibe mittels einer Kurbel gedreht werden kann. Je größer die Scheibe, desto stärker die Wirkung. Das Reibzeug besteht aus zwei Paaren flacher, länglicher Kissen, welche durch Federn nahe beim Umfang der Scheibe an beide Seiten des Glases angedrückt werden. Die Kissen sind mit Haaren ausgestopft und mit Leder oder Seide überzogen, deren Flächen mit Fett und Amalgam (aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 2 Th. Quecksilber) bestrichen werden, um eine möglichst gleichmäßige Reibung zu bewirken. Auf der Seite, nach der die Scheibe sich dreht, wird bei jedem Kissenpaar ein Streifen Wachstaffet (die in der Figur dunkel gezeichneten

Streifen) angebracht, das sich beim Umdrehen an die Scheibe legt und verhindert, daß nicht schon vor Ankunft des elektrischen Teils der Scheibe bei dem Konduktor durch Berührung mit der Luft ein Verlust an Elektrizität eintreten kann. Die Träger der Kissen müssen Glassäulen sein, welche mit gutem Schellackfirnis überzogen sind.

Der Konduktor K ist eine hohle Kugel oder ein hohler Zylinder aus Messingblech, welche zum Zwecke der Isolierung auf einer Säule aus Glas, die mit Schellackfirnis überzogen ist, ruht. Er dient dazu, die auf der Scheibe erzeugte Elektrizität aufzunehmen. Um diese Wirkung zu befördern, wird an dem Teile des Konduktors, welcher der Scheibe zunächst liegt, der Einsauger e angebracht. Dieser besteht aus zwei Metallringen oder Metallarmen, welche beiden Flächen der Scheibe nahe gegenüberstehen und an der inneren d. h. der Scheibe zugewendeten Seite mit feinen Metallspitzen versehen sind. Die letzteren saugen die Elektrizität der Scheibe auf und leiten sie bis zum Konduktor über. Beim Drehen der Scheibe wird diese und infolgedessen auch der Konduktor (+) positiv elektrisch.

Das Reibzeug R ist gleichfalls isoliert und hat in der Regel einen besonderen Konduktor K^1 . Reibzeug und Konduktor erhalten beim Umdrehen der Scheibe (—) negative Elektrizität, welche von der positiven abgestoßen wird und von dieser sich tunlichst zu entfernen trachtet. — Um im Konduktor K kräftige positive Elektrizität zu erhalten, wird der Konduktor des Reibzeuges K^1 gewöhnlich durch eine (in der Figur nicht gezeichnete) Kette mit der Erde leitend verbunden. Dies hat zur Folge, daß zu dem Konduktor K auf dem Umwege über die Glasscheibe stets positive Elektrizität zuströmt, während die negative Elektrizität nach dem Erdboden abgeleitet wird.

Mit Hilfe der Elektrisiermaschinen gelingt es, elektrische Ströme von hoher Spannung zu erzeugen. Indessen ist die so erzeugte Elektrizität nicht lange aufzubewahren, sie muß sofort verbraucht werden. — Die Erzeugung von Strömen geringerer Spannung, aber von großer Konstanz, gelingt dagegen auf chemischem Wege. So erzeugte Ströme nennt man galvanische Ströme.

Galvanische Ströme.

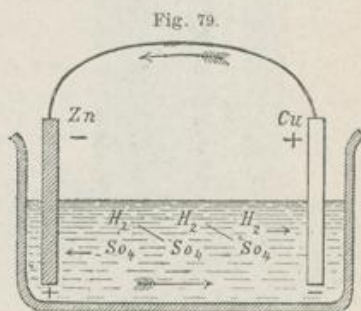
Bringt man in ein Gefäß mit verdünnter Schwefelsäure einen Zinkstab und von diesem getrennt einen Kupferstab, so wird der erstere, indem er die Schwefelsäure zersetzt, aufgelöst. — Dabei spielt sich nachfolgender Vorgang ab: Beim Eintauchen des Zinks in Schwefelsäure trennen sich die im Zink vorher in neutralem Zustande vorhanden gewesenen Elektrizitäten. — Soweit das Zink in die Flüssigkeit hineinragt, ist es +elektrisch, das entgegengesetzte, aus der Flüssigkeit herausragende Ende dagegen ist —elektrisch. Das Umgekehrte ist beim Kupfer der Fall. Die in die Schwefelsäure eintauchenden Anteile sind —elektrisch, die aus derselben herausragenden dagegen +elektrisch. Es finden somit zwischen Zink und Kupfer innerhalb und außerhalb der Flüssigkeit elektrische Spannungsdifferenzen statt. Bringt man nun beide Metalle in leitende Verbindung miteinander, so suchen sich die entgegengesetzten Elektrizitäten auszugleichen, es entsteht ein elektrischer Strom. Innerhalb der Flüssigkeit strömt +Elektrizität vom Zink zum Kupfer, außerhalb der Flüssigkeit +Elektrizität vom Kupfer zum Zink in der Richtung der in Fig. 79 gezeichneten Pfeile. — Dieser Strom wird der positive genannt; außer ihm findet noch Ueberströmen negativer Elek-

trizität in umgekehrter Richtung statt, doch pflegt man der Einfachheit wegen diesen negativen und schwächeren Strom in der Regel zu vernachlässigen.

Der chemische Vorgang in einem solchen Apparat ist ein ziemlich einfacher. Das +elektrische Zink zerlegt die Schwefelsäure in den -elektrischen Rest¹⁾ SO_4 und den +elektrischen Rest H_2 . Ersterer ($-\text{SO}_4$) geht an das +elektrische Zink und bildet mit diesem Zinksulfat ZnSO_4 , der freigewordene Wasserstoff entzieht einem nächstgelegenen Molekül H_2SO_4 den Rest SO_4 , der nunmehr frei werdende Rest H_2 zerlegt in der gleichen Weise das ihm zunächst liegende Mol. H_2SO_4 , bis am -Cu-Pol freier Wasserstoff auftritt. — Die Elektrizität wird hier unzweifelhaft durch chemische Zersetzung erzeugt²⁾.

Ein solcher Apparat, in welchem durch chemische Zersetzung Elektrizität erzeugt wird, heißt ein galvanisches Element, eine Verbindung mehrerer solcher Elemente eine galvanische Batterie. — Der galvanische Strom bleibt längere Zeit konstant, weil durch die fortschreitende chemische Zersetzung die elektrische Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kupfer immer wieder hergestellt wird. Das eben skizzierte Element ist das denkbar einfachste. Es bleibt indessen nur kurze Zeit konstant, weil der frei werdende Wasserstoff sich an das Kupfer anlegt und dieses schlecht leitend macht; außerdem werden auch durch die dem Kupfer adhärierende Schicht +elektrischen Wasserstoffes die bei fortschreitender Zersetzung weiterhin entstehenden +elektrischen Wasserstoffmoleküle abgestoßen; hierdurch entstehen in dem Elemente Gegenströme (Polarisation des Stromes), der Strom wird bedeutend geschwächt.

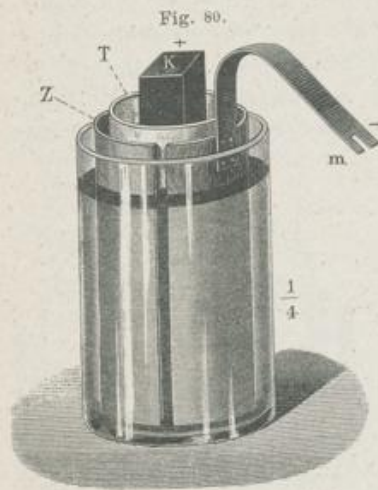
Die sog. konstanten Elemente zeigen diese Uebelstände nicht. Um ihre Einrichtung verstehen zu können, muß man nachstehende Punkte ins Auge fassen. — Der elektrische Strom entsteht durch die chemische Zersetzung; im vorliegenden Falle durch die Zersetzung der Schwefel-



¹⁾ Diese Reste, in welche die Elektrolyte gespalten werden, heißen „Ionen“.

²⁾ Im Sinne der modernen Ionentheorie wird die Entstehung eines elektrischen Stromes wie folgt erklärt: Jedem Metall ist ein bestimmtes Bestreben eigentümlich, Ionen in Lösung zu schicken. Sind die Tendenzen zweier Metalle in dieser Beziehung ganz gleich, so entsteht überhaupt kein Strom. Sind die Tendenzen verschieden, so überwiegt dasjenige Metall mit der größten Lösungstendenz, und es entsteht nunmehr ein elektrischer Strom. Im vorliegenden Falle hat das Zink das größere Bestreben, Ionen in Lösung zu schicken. Die positiv geladenen Zinkionen treffen die negativ geladenen SO_4 -Ionen, neutralisieren deren Elektrizität, so daß positiv geladene H_2 -Ionen in Erscheinung treten, die an der Kupferelektrode zur Abscheidung gelangen.

säure durch das Zink. — Das Kupfer hat lediglich die Aufgabe, die entstehende Elektrizität fortzuleiten, wird aber durch den ausgeschiedenen Wasserstoff daran sehr bald gehindert. — Die konstanten Elemente besitzen nun die Neuerung, daß das zersetzende und das die Elektrizität leitende Metall voneinander getrennt sind und in verschiedenen Flüssigkeiten stehen.



Die Trennung ist derart, daß das eine Metall in einer Tonzelle *T* untergebracht ist, welche wohl die Diffusion von Gasen, nicht aber diejenige von Flüssigkeiten gestattet. (Fig. 80.)

Das Zink läßt sich überhaupt nicht leicht durch ein anderes Metall ersetzen, da es für die Konstanz des Stromes absolut notwendig ist, daß das zersetzende Metall während des ganzen Prozesses eine metallische Oberfläche behält. Zink und Schwefelsäure

also finden wir bei fast allen Elementen wieder. — Um zu verhindern, daß Wasserstoff sich am Kupfer absetzt, bringt man dieses entweder in eine Metallsalzlösung (Kupfervitriol). Es wird nun nicht der schlecht leitende Wasserstoff, sondern eine vorzüglich leitende Schicht von metallischem Kupfer an der Kupferplatte abgeschieden, so daß diese also dauernd unverändert bleibt. Oder man stellt das leitende Metall in ein kräftiges Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure etc.), welches den entstehenden Wasserstoff sofort zu Wasser oxydiert und damit unschädlich macht.

1. *Daniells Element*. Außen Zink + Schwefelsäure; in einer Tonzelle Kupfer + Kupfervitriollösung. — Am negativen (Kupfer-)Pol scheidet sich nun nicht Wasserstoff, sondern vorzüglich leitendes Kupfer ab. — Sehr konstant, aber mäßig starke Ströme.

2. *Groves Element*. Außen Zink + Schwefelsäure; in einer Tonzelle konz. Salpetersäure + Platin. — Der entstehende Wasserstoff wird von der Salpetersäure sofort zu Wasser oxydiert.

3. *Bunsensches Element*. Außen Zink + Schwefelsäure; in einer Tonzelle ein Kohlezylinder in konz. Salpetersäure. Der entstehende Wasserstoff wird ebenfalls sofort zu Wasser oxydiert. An Stelle des leitenden Metalles ist hier die gleichfalls vorzüglich leitende Retortenkohle gesetzt. Diesem wie dem vorigen Element ist der Vorwurf zu machen, daß es der Gesundheit schädliche Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs verbreitet (Fig. 80). — Dieser Nachteil ist bei dem nachfolgenden Element vermieden.

4. *Buff-Bunsens Element*. Außen Zink + Schwefelsäure; in einer Tonzelle Kohle in einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Hier ist es die Chromsäure, welche den freiwerdenden Wasserstoff oxydiert. — Diese Elemente sind auch so modifiziert, daß Zink und Kohle, voneinander isoliert, gleichzeitig in ein Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumdichromat getaucht werden (*Grenets Tauch-*

batter
nur d
Gebra

stehen
von h
beide
Wasse
stant
beson

erhäl
zipier
d. h.
ander
nung
kann
Strom
herab
verbi
solch
sich
mit r

wird,
dem i
Enden
Eisen
leitung
Eigen
Telegr
schine

nung
Batter
widers
gerät
zum F
rurgie
kaus
Batter
rührun
einand
von b
wirku
bogen
wissen

batterie). Will man den Strom unterbrechen, so hebt man Zink und Kohle oder nur das Zink aus der Flüssigkeit heraus. Namentlich für medizinische Zwecke im Gebrauch.

5. *Lectanché-Element*. In der nämlichen Zelle und in nur einer Flüssigkeit stehen ein Zinkstab und von diesem isoliert ein Kohlestab, umgeben mit einer Mischung von haselnußgroßen Stücken Braunstein und Retortenkohle. Die Flüssigkeit, in der beide Elektroden stehen, ist Ammoniumchloridlösung. Die Oxydation des auftretenden Wasserstoffs wird durch den vorhandenen Braunstein bewirkt. Das Element ist konstant und hält lange an, wenn es immer nur kurze Zeit auf einmal tätig ist. Dient besonders für elektrische Klingelleitungen.

Schaltung von Elementen. Durch Vereinigung mehrerer Elemente erhält man eine galvanische Batterie. Eine solche kann man nach 2 Prinzipien zusammenstellen. a) Man schaltet die Elemente hintereinander, d. h. man verbindet den +Pol des einen Elementes mit dem -Pol des anderen. Man erhält so Ströme von großer Spannung, da sich die Spannungsdifferenzen der vorhandenen einzelnen Elemente addieren. — Man kann sich den durch diese Art der Schaltung erhaltenen hochgespannten Strom so vorstellen, als ob eine dünne Wassersäule aus großer Höhe herabfällt. b) Man schaltet die Elemente nebeneinander, d. h. man verbindet sämtliche +Pole miteinander, ebenso sämtliche -Pole. Eine solche Batterie wirkt wie ein einzelnes, sehr großes Element; man kann sich ihre Wirkung so veranschaulichen, als ob eine große Menge Wasser mit nur geringem Gefälle abfließt.

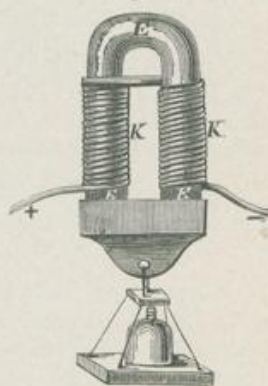
Wirkung der Elektrizität.

Von den Wirkungen der Elektrizität seien folgende hervorgehoben:

1. Weiches Eisen wird, solange es von einem elektrischen Strome umkreist wird, zu einem Magneten. Umwickelt man ein hufeisenförmiges Stück Eisen *E* mit dem isolierten Kupferdraht *KK* und verbindet die beiden Enden mit einem galvanischen Elemente, so wird das Eisen zu einem Magneten. — Unterbricht man die Zuleitung von Elektrizität, so schwinden die magnetischen Eigenschaften. Auf dieser Tatsache beruht die elektrische Telegraphie, beruhen ferner die elektromagnetischen Maschinen.

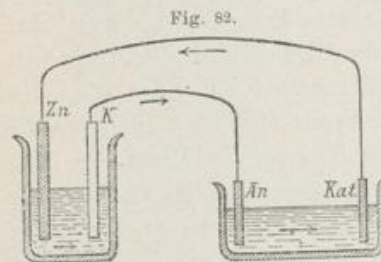
2. Galvanische Wärme- und Lichterscheinungen. Schaltet man in die Leitung einer kräftigen Batterie einen Leiter ein, der einen gewissen Leitungswiderstand bietet, z. B. einen dünnen Platindraht, so gerät dieser ins Glühen. Man benutzt diese Erscheinung zum Entzünden von Minen, Torpedos, ferner in der Chirurgie zu gewissen operativen Eingriffen (Galvano-kaustik). Verbindet man die Pole einer sehr starken Batterie mit zwei Kohlestäben, nähert diese bis zur Berührung und entfernt sie wieder vorsichtig etwas voneinander, so bildet sich zwischen ihnen ein Lichtbogen von blendendem Glanze. — Hier sind es glühende Kohleteilchen, welche die Lichtwirkung verursachen. Die Kohlezylinder verbrennen allmählich; um den Lichtbogen konstant zu erhalten, werden sie durch ein Uhrwerk immer in einer gewissen Entfernung voneinander gehalten (elektrisches Bogenlicht). Die Kohle-

Fig. 81.



zylinder müssen immer wieder erneuert werden. — Schaltet man in die Leitung eines kräftigen Stromes einen Kohlebügel so ein, daß sich dieser im luftleeren Raume befindet, so erglüht er und sendet ein sehr glänzendes Licht aus. Da die glühende Kohle sich im Vakuum befindet, Sauerstoff also abwesend ist, so kann der Kohlenstoff nicht verbrennen (elektrische Glühlampen).

3. Chemische Wirkungen des Stromes. Schaltet man in den elektrischen Strom einen zusammengesetzten (Säure, Base, Salz), am besten gelösten Körper ein, so wird derselbe zersetzt. Die elektrisch positiven Bestandteile der Verbindung werden vom positiven, die elektrisch negativen Bestandteile dagegen vom negativen Strom mitgenommen. Der Vorgang der Zersetzung wird Elektrolyse, der der Zersetzung unterworfenen Körper selbst Elektrolyt genannt. Die Drähte oder



leitenden Formen, durch welche der Strom in die zu zersetzende Flüssigkeit (das Bad) eintritt, heißen Elektroden (von ὁδός, Weg) und zwar heißt diejenige Elektrode, durch welche der positive Strom eintritt, Anode (Kupferpol), diejenige, durch welche er austritt, Kathode (Zinkpol). Die Zersetzungsprodukte heißen Ionen und zwar das an der Anode auftretende Anion, das an der Kathode auftretende Kation¹⁾.

Diese zersetzenden Wirkungen des elektrischen Stromes haben das hervorragendste theoretische und praktische Interesse. — So wird Wasser H_2O in $-O$ und $+H_2$ gespalten. — Salzsäure zerfällt in $-Cl$ und $+H$, Schwefelsäure in $-SO_4$ und $+H_2$. Von praktischer Wichtigkeit ist die Zerlegung der Metallsalze geworden. Sie spalten sich unter dem Einflusse des elektrischen Stromes in das zugehörige Metall und in den zugehörigen Säurerest. $CuSO_4$ z. B. in $Cu + SO_4$. Auf diese Tatsache gründen sich mehrere moderne Industrien, die Galvanisation, die Galvanoplastik, und die Gewinnung von Metallen auf galvanischem Wege.

Galvanisation oder Galvanostegie, d. h. die Ueberziehung eines leitenden, meist metallischen Körpers mit einer dünnen Schicht eines anderen, meist eines edlen Metalles. Taucht man einen metallischen Gegenstand in eine Gold- oder Silberlösung, verbindet ihn mit der Kathode (Zn-Pol) einer Batterie und setzt ihm als Anode einen mit dem Cu-Pol verbundenen Streifen Gold- oder Silberblech entgegen, so überzieht sich der zu galvanisierende Gegenstand mit einer sehr fest anhaftenden Schicht von Gold oder Silber. Auf analoge Weise erfolgt das Vernickeln und Verkupfern. Als Bäder dienen meist die Cyanverbindungen der Metalle bzw. ihre löslichen Doppelverbindungen mit Cyankalium.

Galvanoplastik. Mit diesem Namen bezeichnet man die Nachbildung eines Gegenstandes durch elektrolytische Abscheidung von Metallen. — Formen von leicht schmelzbaren Metallen oder solche von Wachs, Harz, Guttapercha, welche durch Einstäuben mit Graphitpulver leitend gemacht sind, werden als Kathoden in galvanische Bäder gebracht. Das Metall schlägt sich auf den Formen nieder und gibt einen naturgetreuen Abdruck derselben. — Von besonderer Wichtigkeit ist dies Verfahren zur Herstellung von Formen für Buchdruckerlettern und für Klischees, weil man auf diese Weise beliebig viele Formen von absoluter Gleichartigkeit sich verschaffen kann.

¹⁾ Nach der Iontentheorie (s. S. 289) sind die in wässriger Lösung befindlichen Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze) bereits in ihre Ionen (d. h. elektrischen Spaltprodukte) dissoziiert. Die Arbeit des elektrischen Stromes besteht nach dieser Theorie nicht darin, diese Spaltung herbeizuführen (die Ionen sind ja infolge des Auflösungsvorganges schon vorhanden), sondern lediglich darin, die Ionen nach den Elektroden zu transportieren. Man kann sich die Vorstellung machen, daß dabei die positiv geladenen Ionen vor dem positiven Strom fliehen, die negativ geladenen Ionen vor dem negativen Strom fliehen, weil gleichnamige Elektrizitäten sich gegenseitig abstoßen.

Die elektrolytische Gewinnung von Metallen ist ein der neuesten Zeit angehöriger Industriezweig; er ermöglicht namentlich die Gewinnung von Metallen in absolut reinem Zustande. — Auch einige unedle Metalle, z. B. Aluminium, Magnesium, Kupfer werden elektrolytisch gewonnen.

Akkumulatoren, Sekundärelemente. Man bezeichnet mit diesen Namen Apparate, mit Hilfe deren es gelingt, Elektrizität aufzuspeichern. Die gebräuchlichste Einrichtung ist folgende: Bringt man zwei Bleiplatten voneinander getrennt in verdünnte Schwefelsäure, schaltet dieses System in eine Stromquelle ein und leitet elektrischen Strom hindurch, so wird die Schwefelsäure zerlegt in $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2$. An der Kathodenbleiplatte bleibt das Blei metallisch, bzw. es scheidet sich hier, schwammförmiges Blei und Wasserstoff aus, die Anodenbleiplatte wird in Bleisuperoxyd verwandelt. Nach beendigter Ladung hat man ein Element, welches besteht aus (positiv geladenem) Blei und Wasserstoff einerseits und negativ geladenem Bleisuperoxyd andererseits, welche beide in verdünnter Schwefelsäure stehen. Verbindet man diese beide Platten miteinander durch eine Leitung, so erhält man einen elektrischen Strom und zwar etwa 80—85% derjenigen Elektrizität wieder, welche man vorher beim Laden verbraucht hatte. Ein solches Element gibt einen Strom von 1,9—2,20 Volt Spannung. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer solcher Elemente kann man natürlich Ströme von sehr hoher Spannung erzeugen. Die Elektrizitätsmenge, welche ein solcher Akkumulator liefert, richtet sich nach der Größe und Art der Präparation der Platten.

Wenn ein Akkumulator seine Ladung abgegeben hat, kann er aufs neue geladen werden, bis er nach längerer Zeit (mehreren Jahren) unbrauchbar wird. Das Laden kann geschehen durch galvanische Elemente, durch Thermolemente, durch Maschinenstrom, doch ist für jeden Akkumulator nur ein bestimmter Maximalladestrom zulässig.

Die Schwefelsäure muß eine bestimmte Konzentration haben (spez. Gewicht = 1,21).

Schädlich für einen Akkumulator sind folgende Momente: 1. Verunreinigung der Schwefelsäure oder des zum Verdünnen derselben benutzten destillierten Wassers, weil sich die Verunreinigungen, soweit sie Elektrolyte sind, auf den Bleiplatten niederschlagen. 2. Laden mit einem zu starken Strom, weil dadurch die Bleiplatten deformiert werden. 3. Plötzliche Entnahme von zuviel Strom (Kurzschluß). 4. Plötzliche Erschütterungen, durch die der Bleischwamm und das Bleisuperoxyd von den Platten gelöst werden. 5. Längeres Stehen ohne genügende Ladung.

Die Wichtigkeit der Akkumulatoren besteht darin, daß man in ihnen Elektrizität bis zum eintretenden Verbrauch aufspeichern kann. Die elektrischen Zentralen z. B. können während eines Teiles des Tages die Akkumulatoren durch die Maschinen laden, und alsdann reicht das aufgespeicherte Quantum elektrischer Energie aus für die hellen Tagesstunden, in denen der Verbrauch an Elektrizität nur gering ist. Man kann also die Akkumulatoren vergleichen mit dem Wasserturm einer Wasserhaltungsanlage, welcher auch immer eine gewisse Reserve, d. h. einen Wasservorrat enthalten muß.

Dynamo-elektrische Maschinen. Die erste elektrische Maschine war eine magnetelektrische Maschine oder elektromagnetische Maschine, d. h. zwischen den Polen eines fertigen Magneten kreiste oder drehte sich ein Grammescher Ring.

Im Prinzip beruht die Erzeugung der Elektrizität durch diese Maschinen darauf, daß ein elektrischer Strom entsteht, wenn man einen geschlossenen Leiter a) einem Magneten nähert, b) von einem Magneten entfernt, und zwar kommen hier folgende Gesetze in Betracht:

Gesetz 1. Wenn um einen Eisenkern ein elektrischer Strom kreist, so wird der Eisenkern magnetisch.

Gesetz 2. Wird einem geschlossenen Leiter ein Magnet genähert, so entsteht in dem geschlossenen Leiter ein elektrischer Strom.

Gesetz 3. Wird ein Magnet von einem geschlossenen Leiter entfernt, so entsteht in diesem ein elektrischer Strom.

Gesetz 4. Wenn um einen Magnetstab in einem geschlossenen Leiter ein Strom kreist, so ist der Nordpol des Magneten links, wenn man sich in der Richtung des Stromes schwimmend denkt, das Gesicht auf den Magnetstab gerichtet. *Ampères* Schwimmregel.

Gesetz 5. A. Am Nordpol eines Magneten fließt der Strom entgegengesetzt der Uhrzeigerbewegung, wenn das System ruht. Ist das System in Bewegung, dann ändern sich die Verhältnisse in folgender Weise: Nähert man den Nordpol eines

Fig. 83.

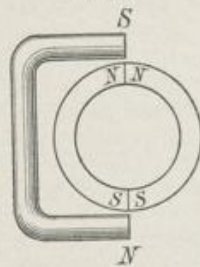


Magneten dem Stromkreise, so zirkuliert in dem Stromkreise der Strom im Sinne der Uhrzeigerbewegung. — Entfernt man den Stromkreis von dem Nordpol eines Magneten, so geht der Strom wieder der *Ampères*chen Regel entsprechend, d. h. entgegengesetzt der Uhrzeigerbewegung¹⁾.

B. Am Südpol eines Magneten fließt der Strom nach der *Ampères*chen Regel in der Richtung der Uhrzeigerbewegung, wenn das System ruht. Bei Annäherung eines Magneten fließt er der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt, bei Entfernung desselben der Uhrzeigerbewegung folgend.

Der Grammesche Ring. Der *Grammesche* oder *Pacinottische* Ring ist der Hauptbestandteil aller Dynamomaschinen. — Er besteht aus einem massiven, eisernen

Fig. 84.



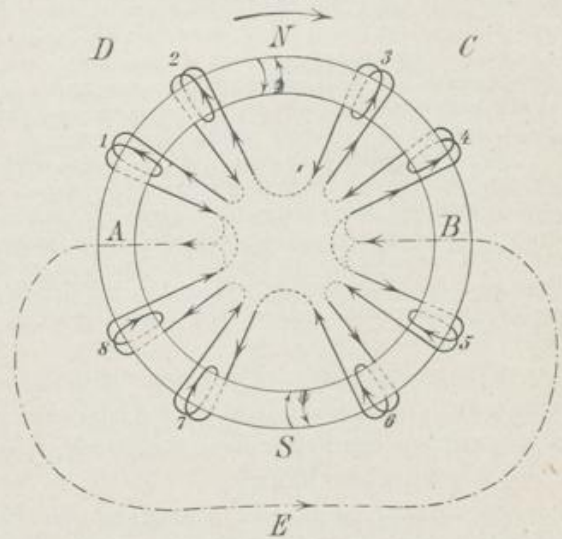
Ringe, der zwischen den zwei Polen eines starken Magneten steht. Dies hat auf den Ring die Wirkung, als ob dieser aus zwei Halbringen bestehe, die mit den gleichnamigen Polen aneinander liegen. (Fig. 84.)

— Um den Ring sind zahlreiche Spulen von isoliertem Kupferdraht gewickelt, die nach der Achse des Ringes in der Mitte abzweigen und ein geschlossenes Leitungssystem bilden. (Fig. 85.)

Nehmen wir an, daß der Ring feststeht, die Spiralen sich aber in der Richtung des bei N gezeichneten großen Pfeiles bewegen, so nähert sich die Spirale 1 dem

¹⁾ Der Beobachter denkt sich dabei so vor dem Nordpol stehend, daß er diesen direkt vor den Augen hat.

Fig. 85.



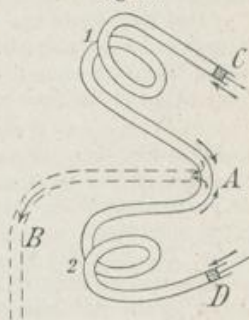
Nordpol N des Ringes. Infolgedessen entstehen in dem Abschnitt A N der Leitung Ströme in der Richtung der Uhrzeigerbewegung (diese Richtung gibt der gefiederte Pfeil bei N an), siehe Gesetz 5 A. Entfernt sich die Spirale 1 von dem Nordpol, so treten in dem Abschnitt N B der Leitung Ströme auf, die der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt gerichtet sind und zwar bis zum indifferenten Punkte B.

Hinter dem Punkte B nähert sich die Spirale 1 nunmehr dem Südpol des Ringes, es treten daher in dem Abschnitt B S der Leitung Ströme auf, welche der Uhrzeigerbewegung entgegengesetzt gerichtet sind. Gesetz 5 B. Entfernt sich beim weiteren Rotieren die Spirale 1 wieder vom Südpol, so kreisen in dem Abschnitt S A der Leitung Ströme, die im Sinne der Uhrzeigerbewegung gerichtet sind.

Verfolgen wir die Richtung der Ströme, so sehen wir, daß bei A und B Ströme entgegengesetzter Richtung zusammentreffen. Würde man die Leitungen bei A und B, wie die punktierten Linien zeigen, einfach gegeneinander stoßen lassen, so würden beide Ströme sich gegenseitig aufheben, die Wirkung würde = Null sein. Verbindet man jedoch je zwei dieser Enden mit je einem Ende eines dritten Drahtes, wie dies die Strichpunktlinie versinnlicht, so wird dieser dritte Draht von dem Summationsstrom einer bestimmten Richtung durchflossen sein. Dieser dritte Draht stellt den äußeren Stromkreis der Maschine und seine Enden stellen die als Bürsten geformten Schleifkontakte oder Kollektoren dar. Der Strom fließt im äußeren Stromkreise von A zu B und kann zu irgend einer Arbeitsleistung verwendet werden.

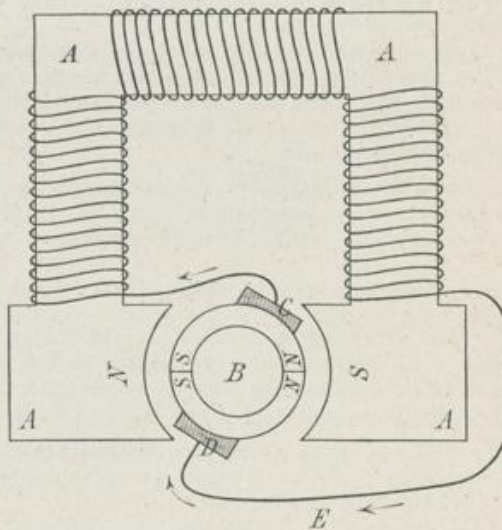
Wie es möglich ist, zwei entgegengesetzt gerichtete Ströme in einen gleichgerichteten Summationsstrom umzuwandeln, davon gibt vorstehende

Fig. 86.



Figur 86 eine Vorstellung. In das Schlangenrohr sollen von C und D her zwei Wasserströme in der Richtung der Pfeile mit gleichem Druck eintreten. Beide entgegengesetzt gerichtete Ströme würden bei A aufeinander treffen und das Resultat würde keine Bewegung sein. Setzt man bei A aber das Abzweigrohr B an, so würden beide Wasserströme gemeinsam in der Richtung des Pfeiles abfließen. Bei dem Punkte B (Fig. 85) läßt sich die gleiche Betrachtung anstellen. Nur wäre an Stelle des Druckes auf das Wasser ein Ansaugen desselben zu setzen.

Fig. 87.



Nun ist in der Praxis die Anordnung so, daß die Drahtspiralen fest auf dem massiven Ringen befestigt sind, und daß dieser mit den auf ihm befestigten Spiralen bei den Polen des feststehenden Magneten vorüberrotiert. Dadurch wird an den gemachten Voraussetzungen nichts geändert, denn zu jeder Zeit befindet sich gegenüber dem Südpol des feststehenden Magneten der Nordpol des massiven Ringes und ebenso gegenüber dem Nordpol des feststehenden Magneten der Südpol des massiven Ringes.

Dynamomaschinen. Bei diesen sind eigentliche Magnete nicht vorhanden. Der Grammesche Ring rotiert zwischen zwei Kernen von gewöhnlichem Eisen, die mit einer Leitung umwickelt sind. Das Eisen enthält von Natur soviel „remanenten

Magnetismus⁴, daß dieser genügt, um in den Wickelungen des Grammeschen Ringes, wenn dieser an den Eisenkernen vorbeirotiert, einen wenn auch nur ganz schwachen Strom zu erzeugen. Läßt man aber den so erzeugten (schwachen) Strom durch die Leitung um die Eisenkerne kreisen, so wird der Magnetismus dieser Eisenkerne verstärkt (siehe Gesetz 1 und 2). Dadurch werden auch die elektrischen Ströme in der Leitung des Grammeschen Ringes stärker, und diese verstärken wiederum den Magnetismus der Eisenkerne. Es ist also ein beständiges gegenseitiges Verstärken zwischen elektrischem Strom und Magnetismus (siehe Fig. 87).

Das Wichtigste bei diesen Dynamomaschinen besteht darin, daß man durch das Herumführen des elektrischen Stromes um die Eisenkerne viel kräftigere Magnete erzeugen kann, als wenn man wirkliche Magnete benützen wollte, außerdem ist weiches Eisen natürlich billiger als Magnete.

Elektrische Motoren. Jede Dynamomaschine, welche einen elektrischen Strom zu erzeugen im stande ist, kann auch als Elektromotor benützt werden. Führt man nämlich der Dynamomaschine durch die Bürsten bei A und B einen elektrischen Strom zu, so wird der Grammesche Ring in Bewegung gesetzt, indem der in die Spiralen eintretende Strom sowohl die Eisenkerne als auch den massiven Ring zu Magneten macht. Die Pole des Magneten ziehen sich an und stoßen sich ab und dadurch wird der Grammesche Ring in Bewegung gesetzt. Richtet man die Achse des Grammeschen Ringes so ein, daß eine Kraftübertragung (durch Riemen oder dergleichen) möglich ist, so kann man die Dynamomaschine auch als Elektromotor benützen.

In der Regel tut man dies aus praktischen Gründen nicht, sondern benützt besondere Maschinen zur Erzeugung von Elektrizität und besondere Maschinen zur Uebertragung von Kraft.

Fortpflanzung der Elektrizität. Während man über das Wesen der Elektrizität noch keineswegs im klaren ist, weiß man jetzt wenigstens, daß die Fortpflanzung der Elektrizität im Raume ebenfalls in Wellenform erfolgt, und zwar ist die Größe der elektrischen Wellen und ihre Schwingungsdauer derselben erheblich größer als diejenige der Lichtwellen.

Davon abgesehen aber haben die elektrischen Wellen manches mit den Lichtwellen gemeinsam. Sie verbreiten sich wie das Licht geradlinig, sie können reflektiert und gebrochen, sogar auch polarisiert werden (Hertz).

Die Konsequenz dieser Erkenntnis ist durch die „Telegraphie ohne Draht“ gezogen worden.

Elektrische Einheiten. Die Beziehungen der wichtigsten elektrischen Funktionen zueinander werden ausgedrückt durch das Ohmsche Gesetz: Intensität J ist gleich elektromotorische Kraft E dividiert durch den Gesamtwiderstand W .

$$J = \frac{E}{W} \text{ oder in anderer Form Ampère} = \frac{\text{Volt}}{\text{Ohm}}, \text{ d. h. } A = \frac{V}{O}.$$

*Das **Ohm** ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtendem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.*

1 Ohm ist etwa gleich dem Widerstande eines eisernen Telegraphendrahtes von 100 m Länge und 4 mm Durchmesser oder demjenigen eines Kupferdrahtes von 48 m Länge und 1 mm Durchmesser.

*Das **Ampère** ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt durch den unveränderlichen elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgang durch eine wässrige Lösung von Silbernitrat in 1 Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.*

Ein Ampère ist diejenige Stromstärke, welche erhalten wird durch die elektromotorische Kraft von 1 Volt in einem Stromkreise, dessen Widerstand = 1 Ohm ist. Oder: Ampère ist diejenige Stromstärke, durch welche in 1 Sekunde 0,000328 g metallisches Kupfer ausgeschieden wird.

Ampèrestunde ist diejenige Elektrizitätsmenge, welche einen Stromkreis wäh-

rend 1 Stunde durchläuft, wenn die Stromstärke = 1 Ampère ist. 1 Ampèrestunde ist = (60×60) 3600 Coulomb.

Das **Volt** ist die Einheit der elektrischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand 1 Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von 1 Ampère erzeugt.

1 Volt ist etwa die elektromotorische Kraft eines Daniell-Elementes. 1 Volt ist = 0,9 Daniell, 1 Daniell = 1,12 Volt.

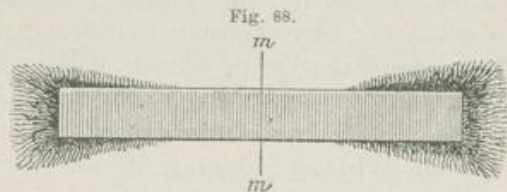
Das Watt (= Volt-Ampère, V.-A.) ist die Einheit der elektrischen Arbeit, deren elektromotorische Kraft = 1 Volt, deren Stromstärke = 1 Ampère ist.

Die im vorstehenden kursiv gesetzten Sätze sind dem Reichsgesetz vom 1. Juni 1898 entnommen.

7. Magnetismus.

Einige natürliche Mineralien, z. B. der in Schweden in großen Lagern vorkommende Magneteisenstein = Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 , besitzen die Eigenschaft, kleine Eisenteilchen anzuziehen und festzuhalten. Diese Tatsache war schon im Altertum bekannt, und da solche Eisenerze zuerst bei der Stadt Magnesia gefunden wurden, so erhielten sie von dieser den Namen Magnete. Später gelang es, künstliche Magnete herzustellen, und gegenwärtig verstehen wir unter einem Magneten jeden Körper, der die Fähigkeit besitzt, Eisen anzuziehen und festzuhalten. — Die Substanz der künstlichen Magnete ist Stahl; ihrer Form nach sind es entweder Stäbe oder Hufeisen.

Legen wir einen Magneten, z. B. einen stabförmigen, in einen Haufen von Eisenfeile oder in einen Haufen kleiner Nägel (Fig. 88), so können



wir beobachten, daß die magnetische Kraft an den beiden Enden des Stabes am stärksten wirkt, dass sie dagegen in der Mitte m desselben = 0 ist. Die mittlere unwirksame Zone des Magneten heißt die Indifferenzzone, die beiden am stärksten wirkenden Enden heißen die Pole des Magneten. Ein einfaches Experiment lehrt uns sofort, daß wir auch zwischen den beiden Polen eines Magneten eine Unterscheidung machen müssen. Hängen wir nämlich eine Magnetnadel an einem Faden freischwebend auf, so sehen wir, daß sie sich nach einigen Schwingungen so einstellt, daß das eine Ende nach Norden, das andere Ende aber nach Süden zeigt. Nehmen wir nun mit der Nadel eine Drehung von 180° vor, versuchen wir also, den beiden Enden die umgekehrte Richtung zu geben, so machen wir die Erfahrung, daß die Nadel, sich selbst überlassen, sofort wieder in ihre alte Richtung zurückkehrt. Nach der Rich-

tung, in welcher sich die beiden Pole eines freihängenden Magneten einstellen, unterscheiden wir nun die beiden Pole als Nord- und Südpol, und zwar nennen wir in Deutschland Nordpol das nach Norden gerichtete, Südpol das nach Süden zeigende Ende des Magneten; in Frankreich ist die umgekehrte Nomenklatur gebräuchlich.

Von Wichtigkeit ist das Verhalten der Pole zweier Magnete zueinander. Hängen wir z. B. zwei Magnetnadeln in einiger Entfernung voneinander auf, so gelingt es uns leicht, festzustellen, welches die Nord- und welches die Südpole derselben sind. Lassen wir nun die eine Nadel hängen und bringen ihrem Nordpol den Nordpol der anderen Nadel nahe, so sehen wir, daß der erstere abgestoßen wird. Nähern wir dagegen dem Nordpol der einen Nadel den Südpol der anderen, so ziehen diese beiden sich an. Dieselben Resultate ergeben sich, wenn wir den Südpol der gleichen Behandlung unterwerfen: es zeigt sich, daß die beiden Südpole sich abstoßen, daß dagegen Nordpol und Südpol sich gegenseitig anziehen. Daraus ergibt sich das Gesetz: Gleichnamige Pole eines Magneten stoßen einander ab, ungleichnamige ziehen sich an. Die Tatsachen, welche durch dieses Gesetz ausgedrückt werden, haben theoretisch wie praktisch die weitesttragende Bedeutung. Wir wollen vorläufig bloß hervorheben, daß es auf diese Weise möglich ist, mit Leichtigkeit zu entscheiden, welches der Nordpol und welches der Südpol eines Magneten ist, ferner ob ein Körper überhaupt magnetische Eigenschaften besitzt. Man hat eben nur nötig, den zu untersuchenden Gegenstand einer freischwebenden Magnetnadel zu nähern. Für die Elektrotechnik sind die nämlichen Tatsachen von der hervorragendsten Bedeutung.

Ueber das Wesen des Magnetismus ist mit Bestimmtheit wenig bekannt. Früher nahm man an, durch den Einfluß eines Magneten sammeln sich an den beiden Enden eines Eisenstabes 2 verschiedene Fluida an und brächten dort die Wirkungen hervor, die wir für die beiden Pole eines Magneten kennen gelernt haben. Wäre das der Fall, so müßten, wenn wir einen Magneten in der Mitte durchbrechen, zwei isolierte Pole erhalten werden, nämlich ein Stück, welches nur den Nordpol, ein anderes, welches nur den Südpol enthält. In der Tat aber sehen wir, daß beim Durchbrechen eines Magneten, an welcher Stelle und wie oft dies auch geschehen möge, stets vollständige Magneten erhalten werden, deren jeder einen Nord- und einen Südpol enthält.

Gegenwärtig nehmen wir an, daß ein Magnet aus unzähligen, kleinen magnetischen Teilchen besteht, die im magnetischen Zustande in ganz bestimmter Weise geordnet sind: die Nordpole derselben liegen sämtlich nach der einen, die Südpole nach der anderen Seite. Wo wir also auch einen Magneten durchbrechen mögen, so erhalten wir immer Bruchstücke, deren jedes einen mit Nordpol und Südpol ausgestatteten, vollständigen Magneten darstellt.

Ja wir müssen annehmen, daß auch im unmagnetischen Eisen jedes kleinste Teilchen ein Magnet ist; nur sind diese Teilchen im unmagnetischen Zustande nicht gerichtet, sie liegen vielmehr unregelmäßig durcheinander, so daß die Wirkung der Pole aufgehoben und $= 0$ wird. Wirkt aber auf Eisen oder Stahl magnetische Kraft, also ein Magnet ein, so werden die Pole in der angegebenen Weise gerichtet, die magnetischen Eigenschaften gelangen zur Wahrnehmung. Und da nun Eisenteilchen leichter zu richten sind, wie Stahlteilchen, so erklärt sich daraus die Tatsache, daß Eisen leichter magnetisch wird wie Stahl, seinen Magnetismus aber auch leichter verliert wie dieser, ferner daß plötzliche Erschütterungen und rasche Temperaturwechsel schwächend auf Magnete wirken, weil sie die magnetische Anordnung der kleinsten Teilchen stören.

Uebrigens läßt sich nachweisen, daß jedes Stück gewöhnliches Eisen, wenn auch nur in geringem Grade, magnetisch ist. Diesen, dem gewöhnlichen Eisen zukommenden geringen Grad von Magnetismus nennt man „remanenten Magnetismus“.

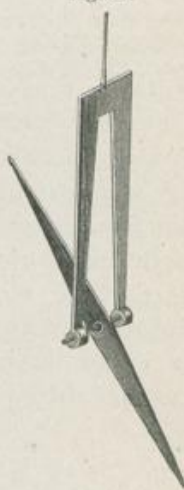
Deklination. Eine Magnetnadel, welche sich horizontal frei bewegen kann, zeigt mit dem einen Pole (Nordpol) ungefähr nach Norden. Ihre Richtung weicht jedoch etwas von derjenigen des geographischen Nordens ab und zwar bei uns westlich um etwa 17° . Denkt man sich die von der Nadel dargestellte Linie verlängert, so bildet sie eine um die Erde laufende Kreislinie, welche der magnetische Meridian genannt wird.

Die Punkte, in denen sich die magnetischen Meridiane schneiden, heißen die magnetischen Pole der Erde. Sie sind nicht identisch mit den geographischen Polen. Der magnetische Nordpol, 1831 von *Ross* entdeckt, liegt im nördlichen Nordamerika, der magnetische Südpol südlich von der Ostküste Australiens. Der Winkel, unter welchem der magnetische Meridian den geographischen Meridian eines Ortes schneidet, heißt die magnetische Deklination, dieselbe beträgt bei uns etwa 17° und ist westlich.

Die Deklination ist jedoch an verschiedenen Orten der Erde verschieden. In Europa, im Atlantischen Ozean und dem uns zugekehrten Teile Amerikas ist sie westlich; in dem uns abgewendeten Teile Amerikas, in dem größten Teile von Asien und dem Stillen Ozean ist sie östlich. Zwischen beiden Abteilungen läuft um die Erde eine Zone, in welcher die Magnetnadel genau nach dem geographischen Norden zeigt; dieselbe heißt *Agone* (von α priv. und $\gamma\acute{o}\nu\eta$, Winkel). Die eine Hälfte der *Agone* läuft ungefähr der Grenze zwischen Europa und Asien entlang durch den Persischen Meerbusen nach Australien. Die andere Hälfte geht von Norden nach Süden etwa durch die Mitte von Amerika. Beide Teile der *Agone* schließen sich aneinander an und teilen so die Erde in zwei magnetische Hälften. — Die magnetische Deklination ist veränderlich, sie zeigt Variationen.

1. Säkulare Variation. Sie geht im Verlaufe der Jahrhunderte allmählich vor sich. Für unsere Gegenden war die Deklination früher östlich, dann variierte sie nach Westen hin und ist gegenwärtig wieder im Rückgange nach Osten begriffen. In Paris war die Deklination

Fig. 89.



im Jahre	1580	10° 30'	östlich,
"	"	1663	0°
"	"	1814	22° 34' westlich,
"	"	1835	22° 4' "
"	"	1852	20° 25' "

Die Ursachen der säkularen Variation sind unbekannt.

2. Tägliche Variationen. Von Sonnenaufgang bis etwa 2 Uhr Mittags geht die Magnetnadel etwa $\frac{1}{4}^\circ$ nach Westen, und geht dann um diesen $\frac{1}{4}^\circ$ bis zu Sonnenuntergang wieder nach Osten zurück; in der Nacht steht sie still. Man sagt daher: die Magnetnadel flieht vor der Sonne. Diese Variationen hängen wahrscheinlich mit der Sonne bezw. mit der Erwärmung der Erdoberfläche durch diese zusammen.

3. Unregelmäßige Schwankungen treten ganz plötzlich ein und erstrecken sich auf einen großen Umkreis. Man bringt dieselben mit den Nordlichtern in Zusammenhang.

Inklination. Im vorhergehenden war von der Richtung die Rede, welche eine horizontal sich bewegende Magnetnadel einnimmt. Eine vollkommen frei schwebende Magnetnadel nimmt infolge der magnetischen Anziehung der Erde noch eine andere Richtung an. Um dies zu prüfen, hängen wir einen unmagnetischen Stahlstab — eine Stricknadel — an einem Faden so auf, daß er genau im Gleichgewicht ist. Machen wir nun den Stahlstab magnetisch, so zeigt es sich, daß das Gleichgewicht jetzt nicht mehr vorhanden ist, vielmehr senkt sich der Nordpol der Nadel, indem er sich in der Richtung des magnetischen Nordpols einstellt. Diese Abweichung von der horizontalen Richtung wird Inklination genannt, sie beträgt bei uns etwa 66° . An anderen Orten der Erde ist die Inklination eine andere. Am magnetischen Nordpol und Südpol steht die Nadel fast senkrecht, in der Nähe des Aequators fast horizontal. Eine etwa mit dem geographischen Aequator zusammenfallende Zone um die Erde, innerhalb welcher die Inklination = 0 ist, die Nadel also horizontal schwebt, wird magnetischer Aequator genannt. Auch die Inklination ist Schwankungen unterworfen; in unseren Gegenden ist sie gegenwärtig im Abnehmen begriffen, die Gesetze jedoch, nach denen dies geschieht, sind noch nicht bekannt (Fig. 89).

Die praktische Anwendung der Magnete ist eine recht ausgedehnte. Die Magnetnadel dient dem Seemann als Wegweiser in den fernen Meeren, der Mineraloge und Geologe benutzt Magnete, um Eisenpartikelchen aus Gesteinen abzusondern, der Arzt entfernt mit ihnen Eisenteilchen aus dem Auge. Die wichtigste Anwendung des Magneten aber ist unzweifelhaft diejenige im Dienste der Elektrizität. Hier ist der Magnet sozusagen das wichtigste Reagens für Elektrizität, andererseits aber findet er Verwendung zur Herstellung der sog. elektromagnetischen Maschinen.

8. Wärme.

Die meisten Körper bewirken, wenn wir sie berühren, in unseren Gefühlsnerven das Gefühl der Wärme oder Kälte. Warm nennen wir einen Körper, der einen höheren, kalt einen solchen, der einen niedrigeren Temperaturgrad besitzt als unsere Haut. Die Wärmeempfindung im ersten Falle wird durch Zufuhr von Wärme, die Kälteempfindung im letzteren Falle durch Entziehung von Wärme verursacht.

Als Ursachen oder Quellen der Wärme wollen wir in Betracht ziehen die Sonne, die Verbrennung, chemische Prozesse und mechanische Arbeit.

1. Erwärmung durch die Sonne. Daß die Sonne unserem Planeten alljährlich eine ungeheure Menge Wärme zuführt, ist bekannt. Weniger bekannt dagegen ist die Art und Weise, in welcher dies geschieht. Die von der Sonne ausgehenden Strahlen können wir in eine Reihe von Strahlenbündeln zerlegen; es resultiert dann das sog. Lichtspektrum (violett, blau, grün, gelb, orange, rot). Jedem einzelnen Teile des Spektrums kommen, wie man sich durch das Thermometer überzeugen kann, erwärmende Eigenschaften zu. Die höchste erwärmende Kraft des Spektrums aber besitzen für uns unsichtbare, jenseits des Rots liegende Teile desselben, welche aus diesem Grunde dunkle Wärmestrahlen genannt werden. Den Wärmestrahlen gegenüber verhalten sich nun die irdischen Körper sehr verschieden. Eine Reihe von ihnen hält alle Wärmestrahlen, welche sie treffen, entweder ganz oder zum großen Teil zurück; solche Körper werden athermane Stoffe genannt. Andere wieder lassen die Wärmestrahlen gänzlich oder fast gänzlich hindurchpassieren, ohne sie aufzunehmen. Diese werden diathermane Stoffe genannt. Die Resorption der Wärmestrahlen ist übrigens unabhängig von der Durchsichtigkeit oder Undurchsichtigkeit der betreffenden Medien. So ist z. B. Steinsalz fast gänzlich diatherman, Eis dagegen fast ganz atherman; Spiegelglas läßt etwa 40% der Wärmestrahlen hindurch. Auch gasförmige und flüssige Körper verhalten sich verschieden. Während z. B. Wasser recht viel Wärme absorbiert, läßt trockene Luft die Wärmestrahlen fast unverändert hindurch. Namentlich der letztere Umstand ist von der allergrößten Bedeutung. Er erklärt uns die wichtigen Verhältnisse der Erwärmung des Erdbodens. Verhielten sich alle irdischen Körper den Wärmestrahlen gegenüber gleich, so müßten die oberen Luftschichten nicht bloß gleiche, sondern sogar stärkere Erwärmung erfahren als die unteren. Tatsächlich ist dies nicht der Fall. Die höheren Luftschichten besitzen vielmehr niedrigere Temperatur als die niedrig gelegenen. Dies kommt daher, daß trockene Luft die Wärmestrahlen ganz unabsorbiert hindurch läßt, daß dagegen die Erdoberfläche dieselben aufnimmt und der erwärmte Erdboden durch Strahlung die ihm zunächst liegenden Luftschichten erwärmt. Dazu kommt noch, daß der Erdboden auch die ihn treffenden hellen Wärmestrahlen aufnimmt und, nachdem dieselben in dunkle Wärmestrahlen umgewandelt sind, durch Strahlung gleichfalls wieder abgibt.

2. Wärme durch Verbrennung. Für die Praxis wenigstens ist die Verbrennung, d. h. die Verbindung mit Sauerstoff, die wichtigste Quelle zur Erzeugung von Wärme. Das wichtigste zur Verbrennung gelangende Material ist der Kohlenstoff, ihm schließt sich an die Zellulose, die wir in Form von Holz benützen. Wichtige Brennprodukte sind ferner Kohlenwasserstoffe in festem (Paraffin), flüssigem (Petroleum) und gasförmigem (Leuchtgas) Zustande. Die bisher erreichte höchste Temperatur liefert die Verbrennung des Aluminiums auf Kosten des Sauerstoffs von Metalloxyden, die als Thermitverfahren bekannt ist. Die hierbei erreichte Temperatur beträgt etwa 3000° C. (vgl. S. 235). — Die durch Verbrennung von Wasserstoff im Sauerstoff erzeugte Knallgasflamme hat eine Temperatur von etwa 2000° C.

3. Mechanische Arbeit. Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Wilden Feuer durch Aneinanderreiben zweier Holzstücke erzeugen. Bekannt ist ferner, daß man durch geschicktes Hämmern einen Nagel zum Glühen bringen kann, daß Wagenachsen, die nicht gehörig geschmiert werden, sich bis zur Entzündung erwärmen können. In allen diesen Fällen wird Arbeit in Wärme umgewandelt. Eine Bewegung, welche in irgend einer Weise gehemmt wird, erzeugt Reibung und dadurch Wärme.

4. Wärme durch chemische Prozesse. Ebenso wie bei der Verbrennung, welche ja auch ein chemischer Vorgang ist, wird bei den meisten anderen chemischen Prozessen Wärme in Freiheit gesetzt, indem sich chemische Energie in Wärme umwandelt. Erwärmung tritt z. B. auf beim Mischen von konz. Schwefelsäure mit Wasser oder Alkohol, beim Löschen von Aetzkalk mit Wasser, ferner beim Auflösen von trockenen Aetzkalkalien in Wasser. Die letztere Tatsache wird sogar technisch zum Betrieb von Maschinen verwertet.

5. Wärme durch Elektrizität. Wärme kann auch dadurch erzeugt werden, daß elektrische Energie in Wärme umgesetzt wird. Lassen wir z. B. eine große

Menge hochgespannter Elektrizität einen Leiter durchfließen, welcher einen genügenden Widerstand bietet, z. B. einen dünnen Platindraht, Kupferdraht, Eisendraht, so wird Elektrizität in Wärme umgesetzt, die betreffenden, Widerstand darbietenden Körper werden erwärmt, ja zum Glühen gebracht. Hierauf beruht z. B. die Galvanokautik. Der zwischen zwei Kohlespitzen entstehende elektrische Flammenbogen hat eine Temperatur von etwa 4000°C . Diese Wärmequelle wird z. Z. im elektrischen Ofen ausgenützt. Vergl. Calciumkarbid S. 179.

Wirkungen der Wärme. 1. Ausdehnung. Die Wärme dehnt alle Körper aus. Wenn wir einen Tiegel haben, der ganz genau in einen eisernen Ring hineinpaßt, so fällt der Tiegel durch den Ring hindurch, wenn der letztere glühend gemacht wird. Im täglichen Leben ist auf die Ausdehnung durch die Wärme in vielen Fällen Rücksicht zu nehmen. Bolzen für Bügeleisen müssen etwas kleiner angefertigt werden als die entsprechende Höhlung des Plätteisens, damit sie auch im rotglühenden Zustande hineinpassen. Wagenreifen werden rotglühend über Wagenräder gebracht und haften dann infolge der Zusammenziehung beim Erkalten sehr fest.

Die Ausdehnung der festen Körper wird im Verhältnis zu ihrer ursprünglichen Länge angegeben. Sie ist für die verschiedenen Körper verschieden. Die Ausdehnung flüssiger Körper wird nach dem Verhältnis ihres kubischen Inhalts berechnet. Flüssigkeiten dehnen sich stärker aus durch Wärme als feste Körper. — Auch die Ausdehnung gasförmiger Körper wird nach dem Verhältnis des kubischen Inhaltes berechnet. Die Ausdehnung der Gase durch Wärme ist viel bedeutender als die von Flüssigkeiten und festen Körpern. Der Ausdehnungskoeffizient ist für alle Gase $= \frac{1}{273}$, d. h. alle Gase nehmen für jede Erwärmung um 1°C . um $\frac{1}{273}$ ihres Volumens zu.

Die Messung der Wärme geschieht durch Instrumente, welche auf der Ausdehnung der Körper durch die Wärme basiert sind. Dieselben werden Thermometer genannt und sind bereits besprochen.

2. Die Wärme verändert den Aggregatzustand der Körper. Ein Körper kann bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenen Zuständen auftreten, er kann fest, flüssig oder gasförmig sein.

Das Schmelzen ist der Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand. Es beruht darauf, daß durch die Zufuhr von Wärme die Anziehungskraft der kleinsten Teilchen der Materie überwunden wird, daß diese kleinsten Teilchen gleichsam voneinander abgestoßen werden. Schmelzbar sind die meisten uns bekannten festen Körper, aber bei verschiedenen Temperaturen. Einige Metallegierungen zeigen einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt, z. B. *Roses Metall* 95°C ., *Woodsches Metall* 70°C .. Bei sehr hoher Temperatur (2000°) schmilzt Platin. Körper wie Kohlenstoff, Aetzkalk und andere, die vordem als unschmelzbar galten, haben sich neuerdings im elektrischen Flammenbogen (elektrischen Ofen) als schmelzbar erwiesen.

Eine Reihe von Körpern, z. B. Eis, bleiben bis zu einer gewissen Temperatur fest und gehen oberhalb dieser plötzlich in flüssigen Zustand über. Andere, wie die meisten Metalle, Wachs, Fett u. a. erweichen vor dem Verflüssigen. Auf diesem wichtigen Umstande beruht die Bearbeitung des Glases und der Metalle in der Hitze, z. B. das Schweißen des Eisens, des Platins.

Das Verdampfen. Während der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand nur bei ganz bestimmten Temperaturen eintritt, findet Verdampfung sowohl bei niederen als bei hohen Temperaturen statt. Nur ist die Verdampfung bei höheren Temperaturen lebhafter. Ja, es können sogar feste Körper verdampfen. Dies ist z. B. der Fall bei Eis, Kampfer, Moschus u. a. Das Verdampfen von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur wird Verdunsten genannt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Verdampfung allmählich zu, bis sie plötzlich in außerordentlich stürmischer Weise auftritt und dann Kochen oder Sieden genannt wird. Das Sieden tritt ein, wenn die Dampfspannung gleich ist dem Drucke der atmosphärischen Luft. Es hängt also der Siedepunkt von dem Drucke der Luft ab, während der Schmelzpunkt davon unabhängig ist. So siedet Wasser bei 760 mm Barometerdruck bei 100°C . Bei geringerem Druck, z. B. auf hohen Bergen, siedet es schon erheblich niedriger (hierauf

beruht die Anwendung der Vakuumabdampfapparate). Bei gesteigertem Druck dagegen (*Papinscher Topf*) findet das Sieden erst oberhalb 100° C. statt.

Verbreitung der Wärme. Haben im Raume verschiedene Körper verschiedene Temperatur, so geht von dem wärmeren Körper Wärme auf den kälteren oder auf kältere Teile eines Körpers über, bis das thermische Gleichgewicht hergestellt ist. Diese Art der Wärmeverbreitung wird Wärmeleitung genannt, wenn die betreffenden Körper untereinander in Verbindung stehen. Körper, welche die Wärme gut leiten, werden gute Wärmeleiter, solche, welche die Wärme schlecht leiten, schlechte Wärmeleiter genannt. Gute Wärmeleiter sind alle Metalle, schlechte Wärmeleiter sind Marmor, Porzellan, Ziegelsteine, Holz, Wolle, Federn, Garn. Die guten Leiter leiten die Wärme gut, geben sie daher auch an ihre Umgebung leicht ab, schlechte Leiter leiten die Wärme schlecht, geben sie daher an ihre Umgebung auch weniger leicht ab. Auf dieser Tatsache beruht die Benutzung von Wolle, Federn und Haaren zu Kleidungsstücken, da diese die Wärme des menschlichen Körpers nur sehr langsam ableiten, ferner die Anwendung von Holz und Porzellan zu Griffen für Kochgefäße. Es ist darauf aber auch das fatale Zerspringen von Glas- und Porzellengefäßen beim Erwärmen zurückzuführen.

Körper, welche voneinander entfernt sind, gleichen ihre Wärme durch Strahlung aus. Die Wärmestrahlung erfolgt bei jeder Temperatur, doch strahlt ein heißer Körper naturgemäß mehr Wärme aus als ein kalter. Es unterscheidet sich hiedurch die Wärmestrahlung von der Lichtstrahlung; letztere findet nur bei Glühtemperatur (500° C.) statt. Die Wärmestrahlen sind den gleichen Gesetzen unterworfen wie die Lichtstrahlen, d. h. sie können durch Medien hindurchgehen, können dabei gebrochen werden, oder aber sie werden von Medien, die sie nicht passieren können, reflektiert. — Die Stärke der Ausstrahlung hängt ab von der Temperatur eines Körpers und seiner Natur, namentlich auch von der Beschaffenheit seiner Oberfläche. Rauhe Flächen strahlen unter sonst gleichen Bedingungen mehr Wärme aus als glatte, ebenso dunkle Körper mehr als helle. Hierauf sind verschiedene praktische Tatsachen zurückzuführen, z. B. der Umstand, daß sich Flüssigkeiten in glatten Gefäßen (polierte Teekessel, Porzellankannen) länger warm erhalten als in rauhen. Ebenso wie mit der Wärmeabgabe verhält es sich mit der Wärmeaufnahme. Rauhe und dunkle Körper werden leichter erwärmt als glatte und helle. Daher halten wir es für zweckmäßig, uns im Sommer hell, im Winter dunkel zu kleiden. Aus dem gleichen Grunde streichen wir die oberen, der Sonne ausgesetzten Teile der Straßenbahnwagen etc. weiß an.

Spezifische Wärme. Man hat gefunden, daß zur Erwärmung gleicher Gewichtsmengen verschiedener Körper auf die nämliche Temperatur verschiedene Wärmemengen nötig sind. Die spezifische Wärme ist diejenige in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge,

welche nötig ist, um eine Gewichtseinheit eines Stoffes um 1° C. zu erwärmen. Als Wärmeeinheit („Kalorie“) hat man diejenige Wärmemenge festgesetzt, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser um 1° C. zu erwärmen. Nachfolgend einige Angaben über die spezifische Wärme einiger Stoffe.

Wasser . . .	1,000	Quecksilber .	0,033	Gold . . .	0,032
Alkohol . . .	0,632	Eisen . . .	0,114	Blei . . .	0,031
Aether . . .	0,550	Kupfer . . .	0,095	Glas . . .	0,198
Olivenöl . . .	0,504	Silber . . .	0,057	Schwefel . . .	0,203

Wenn wir also sagen, die spezifische Wärme des Glases ist = 0,198, so heißt das so viel als: um 1 kg Glas in seiner Temperatur um 1° C. zu erhöhen, ist nur 0,198mal so viel Wärme nötig, als um die Temperatur von 1 kg Wasser um 1° C. zu erhöhen. — Bemerkenswert ist, daß die spezifische Wärme gas- und dampfförmiger Körper in ganz bestimmtem Verhältnis zu ihrem Atomgewicht steht (Dulong-Petitsches Gesetz).

Latente Wärme. Wir können einem Körper Wärme zuführen, ohne daß wir im stande sind, eine Erhöhung der Temperatur desselben nachzuweisen. Erwärmen wir z. B. ein Gefäß mit Eis, so bleibt ein eingesetztes Thermometer, trotzdem wir erhebliche Quantitäten Wärme zuführen, so lange auf 0° C. stehen, bis das letzte Stückchen Eis geschmolzen ist. — Erhitzen wir Wasser, so beginnt es bei 100° C. sich in Dampf zu verwandeln; wir setzen das Erhitzen fort, führen dem Wasser immer neue Quantitäten Wärme zu und doch können wir uns leicht überzeugen, daß der gebildete Wasserdampf die nämliche Temperatur besitzt als das siedende Wasser. Es ist also Wärme verbraucht worden, die wir anscheinend nicht nachweisen können. Woher kommt das? In den angeführten beiden Beispielen ist Wärme in Arbeit umgesetzt worden. — Um einen festen Körper zu schmelzen, bedarf es der Wärme; dieselbe drängt die durch Kohäsion einander nahe gerückten Moleküle auseinander, ebenso wird beim Verdampfen eines flüssigen Körpers Arbeit geleistet, indem die einzelnen Moleküle noch weiter voneinander entfernt werden. Daß hier in der Tat Wärme in Arbeit umgesetzt wird, ist daraus ersichtlich, daß umgekehrt die geleistete Arbeit wieder in Wärme übergeführt werden kann. Wenn ein flüssiger Körper erstarrt, so gibt er genau die nämliche Wärmemenge wieder ab, die er vorher zu seiner Verflüssigung verbraucht hatte; ein gasförmiger Körper gibt beim Verdichten genau die gleiche Wärmemenge wieder ab, die er vorher verbraucht hatte, um aus dem flüssigen in dampfförmigen Zustand überzugehen. Die latente Wärme wird in Wärmeeinheiten ausgedrückt, welche man „Kalorien“ nennt. Eine Kalorie ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen. Die latente Wärme des Eises ist = 79,2. Das heißt mit anderen Worten: um 1 kg

Eis von 0° C. in Wasser von 0° C. zu verwandeln, ist ebensoviel Wärme nötig, als um 79,2 kg Wasser von 0° C. in Wasser von 1° C. zu verwandeln. Umgekehrt wird dieselbe Menge von 79,2 Wärmeeinheiten frei, wenn Wasser von 0° C. zu Eis erstarrt. — Die latente Wärme des Wasserdampfes ist = 536, d. h. um 1 kg Wasser von 100° C. in Wasserdampf von 100° C. zu verwandeln, ist so viel Wärme nötig, als genügen würde, um 536 kg Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erwärmen.

9. Kohäsion. Adhäsion. Attraktion.

Die Materie besteht aus Atomen; dieselben sind aber — so nehmen wir an — in freiem Zustande nicht existenzfähig, eine ihnen innewohnende Kraft, welche wir chemische Affinität oder chemische Verwandtschaft nennen, nötigt sie, sich miteinander zu verbinden. Durch die Verbindung von Atomen erhalten wir Atomkomplexe, welche Moleküle genannt werden, und zwar bestehen die Moleküle der Elemente aus gleichartigen Atomen, diejenigen der chemischen Verbindungen dagegen aus ungleichartigen Atomen. Es wäre von vornherein nun denkbar, daß, nachdem mit der Bildung von Molekülen die chemische Verwandtschaft der Atome befriedigt oder gesättigt wurde, die einzelnen Moleküle aufeinander irgend welche Wirkungen nicht mehr ausüben, daß sie sich zueinander vollkommen indifferent verhalten. Dem ist jedoch nicht so, es findet vielmehr auch unter den schon gebildeten Molekülen Anziehung statt. Wäre dies nicht der Fall, verhielten sich also die einzelnen Moleküle gegeneinander indifferent, so würde der Begriff des Körperlichen überhaupt nicht existieren, und falls man davon absehen will, müßte es schon längst gelungen sein, Moleküle zu sehen, zu messen oder auf irgend eine andere Weise zur Anschauung zu bringen. — Die auch den fertigen Molekülen innewohnenden Anziehungskräfte sind die Ursache davon, daß eine raumerfüllende Materie existiert.

Je nachdem nun die anziehenden Kräfte der Moleküle in nächster Nähe, oder aber in weiterer Ferne aufeinander einwirken, je nachdem die sich gegenseitig anziehenden Moleküle gleichartig oder ungleichartig sind, unterscheiden wir die anziehenden Kräfte als Kohäsion, Adhäsion oder Attraktion.

Unter Kohäsion oder Festigkeit verstehen wir die Kraft, mit welcher die Moleküle des nämlichen Körpers sich gegenseitig anziehen, es ist die Kraft, welche die Moleküle zu Körpern zusammenhält. — Gemessen wird die Kohäsion oder Festigkeit nach dem Widerstande, welchen ein Körper der Trennung seiner Teilchen entgegensetzt. Je nach der Art und Weise, wie die trennende Kraft auf einen Körper einwirkt, unterscheidet man

- | | |
|-----------------|---|
| 1. absolute | Festigkeit, den Widerstand eines Körpers gegen das Zerreißen, |
| 2. relative | " " " " " " " " Zerbrechen, |
| 3. Torsions- | " " " " " " " " Zerdrehen, |
| 4. rückwirkende | " " " " " " " " Zerdrücken. |

Am deutlichsten tritt die Kohäsion bei den festen Körpern hervor, viel schwächer äußert sie sich bei den Flüssigkeiten (daß sie bei diesen vorhanden ist, zeigt sich an ihrer Fähigkeit, Tropfen zu bilden), bei den Gasen ist sie = 0. Von besonderem Einfluß auf die Kohäsion ist die Temperatur. Erniedrigung der Temperatur bewirkt Zunahme der Kohäsion, Erhöhung der Temperatur Abnahme derselben. Am deutlichsten läßt sich das bei Körpern zeigen, welche in allen drei Aggregatzuständen vorkommen. Das Wasser z. B. erstarrt in der Kälte zu Eis. Dasselbe ist ein fester Körper; um dessen Teilchen voneinander zu trennen, bedarf es einer erheblichen Kraft. — Durch Wärmezufuhr wird das Eis zu flüssigem Wasser; die Kohäsion des letzteren ist viel geringer, es gehört nur wenig Kraft dazu, die einzelnen Wasserteilchen voneinander zu entfernen. — Durch weitere Wärmezufuhr wird Wasser in Dampf verwandelt; die Kohäsion des Wasserdampfes ist = 0. Die einzelnen Moleküle des Wasserdampfes haben nicht bloß keine Neigung, sich gegenseitig festzuhalten, sie zeigen im Gegenteil das Bestreben, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. — Bei vielen Körpern ist auch die Bearbeitung, der sie unterworfen waren, von hervorragendem Einfluß auf ihre Kohäsion; geringe fremdartige Zusätze bewirken oftmals durchgreifende Aenderung in Bezug auf die Kohäsion. — So ist gehämmertes oder galvanisch niedergeschlagenes Kupfer dichter und fester als gegossenes. Schnell abgekühltes Glas ist spröde, d. h. es neigt zum Zerbrechen, langsam abgekühltes dagegen ist von besonderer Zähigkeit (Hartglas). — Bekannt ist ferner, daß ein geringer Gehalt des Eisens an Kohlenstoff die Eigenschaften desselben durchgreifend verändert, das weiche, zähe Schmiedeeisen wird dadurch zu elastischem Stahl oder sprödem Gußeisen. Eine minimale Verunreinigung des Zinks durch Arsen verhindert das Ausziehen desselben zu Zinkdraht. — Gold, welches fremde Metalle enthält, verliert erheblich an Dehnbarkeit, die mit der Kohäsion gleichbedeutend ist.

Adhäsion. Während unter Kohäsion die Kraft verstanden wird, mit welcher sich die kleinsten Teilchen des nämlichen Körpers anziehen, bezeichnet man mit Adhäsion diejenige Kraft, mit welcher sich die kleinsten Teilchen verschiedener Körper anziehen. Diese Körper können entweder gleichartig oder ungleichartig sein, Bedingung ist nur, daß die Anziehung zwischen verschiedenen Individuen stattfindet. Die Adhäsion zwischen zwei Körpern ist umso stärker, in je mehr Punkten sie sich berühren. Bringt man z. B. zwei sehr fein geschliffene, möglichst ebene Glasplatten zusammen, so haften sie fest aneinander, trotzdem sie sich eigentlich nur an wenig Stellen berühren. Sind die Körper, welche man zusammenbringt, weich oder nachgiebig, so werden sich natürlich mehr Berührungspunkte erzielen lassen; solche Körper, z. B. Wachs, Pflaster, Harze etc., adhären deshalb viel stärker. Aehnliche günstige Verhältnisse liegen vor bei der Adhäsion zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten. Die letzteren sind im Stande, die ersteren an möglichst vielen Stellen zu berühren, die Adhäsion zwischen ihnen wird also recht stark sein. Doch kommt hierbei noch in Betracht, wie sich die Kohäsion der Flüssigkeit zu der Adhäsion des festen Körpers verhält. — Ist die Adhäsion des festen Körpers zu der Flüssigkeit größer als die Kohäsion der Flüssigkeit, so tritt Benetzen ein (Beispiel: Wasser oder Alkohol und Glas), umgekehrt bleibt das Benetzen aus, wenn die Kohäsion der Flüssigkeit die Adhäsion zu dem festen Körper überwiegt (Beispiel: Quecksilber und Glas).

Es erklärt sich hieraus, daß Glas von Wasser benetzt wird, weil die Adhäsion des Glases die Kohäsion des Wassers überwiegt; Quecksilber hingegen benetzt Glas nicht, da die Kohäsion des Quecksilbers größer ist als die Adhäsion des Glases. — Die günstigsten Verhältnisse für Adhäsion treten ein, wenn eine zwischen zwei feste Körper gebrachte Flüssigkeit später fest wird. Auf dieser letzteren Tatsache beruht das Leimen, Kleistern und Löten.

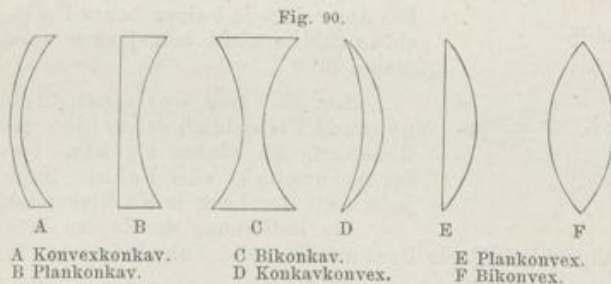
Auf Adhäsion ist auch die Tatsache zurückzuführen, daß Flüssigkeiten in engen Röhren keine horizontale Oberfläche besitzen. Bei den meisten Flüssigkeiten zeigt sich die Oberfläche konkav gekrümmt, weil die den Glaswänden zunächst befindlichen Flüssigkeitsteilchen stärker von der Adhäsion des Glases betroffen werden, als die mehr in der Mitte der Flüssigkeitssäule vorhandenen. — Quecksilber zeigt im Gegensatz hierzu eine konvexe Oberfläche, weil die Kohäsion desselben die Adhäsion des Glases bei weitem überwiegt. Auf Adhäsion sind eine große Anzahl von Vor-

kommissen des täglichen Lebens zurückzuführen: das Anhaften von Staub auf Wänden und Möbeln, das Schreiben und Zeichnen mit Tinte, Bleistift und Pastellfarben, das galvanische Vergolden und Versilbern etc., das Anhaften der Zinnfolie an den gewöhnlichen Spiegeln. Endlich auch das Adhäreren von Gasen an festen Körpern, z. B. von Luft an einem Zuckerstückchen, von Luft und anderen Gasen an Kohle u. s. w.

Attraktion. Während Kohäsion und Adhäsion in möglichster Nähe wirkende Kräfte sind, verstehen wir unter Attraktion diejenige Kraft, mit welcher alle Körper untereinander auch in bedeutender Entfernung sich anziehen. Es läßt sich experimentell nachweisen, daß alle Körper sich, wenn sie auch räumlich getrennt sind, gegenseitig anziehen. Die Größe der Anziehung ist proportional der Masse der Körper und umgekehrt proportional der Entfernung der Körper. Beweis hierfür ist, daß Pendel in der Nähe von großen Gebirgsmassen aus ihrer lotrechten Lage abgelenkt werden. — Indessen ist die Anziehungskraft aller irdischen Dinge verschwindend klein im Vergleich zu derjenigen Kraft, mit der die Erde alle auf ihr befindlichen Körper anzieht. Es kommt daher praktisch für uns nur eine Art von Attraktion in Betracht, nämlich diejenige Kraft, mit welcher die Erde alle irdischen Körper anzieht, d. h. die Schwerkraft oder Gravitation.

10. Mikroskop.

Unter diesem Namen verstehen wir Instrumente, durch welche wir in der Nähe befindliche kleine Gegenstände unseren Sehwerkzeugen wahrnehmbar machen können. Von der Lupe unterscheidet sich das Mikroskop dadurch, daß die erstere uns den Gegenstand selbst ver-



größert zeigt, während wir bei dem Mikroskop das vergrößerte Bild des Objekts betrachten. — Da die Mikroskope Kombinationen von Linsen sind, so wollen wir uns zunächst mit den Wirkungen der letzteren auf das Licht beschäftigen.

Linsen sind von Kugelflächen begrenzte, sehr fein geschliffene Glaskörper. Man teilt sie ein in konvexe (oder Sammell.) und konkave (oder Zerstreuungsl.) und unterscheidet außerdem noch mehrere Unterabteilungen.

Es sollen hier namentlich die bikonvexen Linsen (*F*) ins Auge gefaßt werden. Diese sind in der Regel kreisförmig, aus Glas. In der Mitte der Linse liegt der optische Mittelpunkt *O* (Fig. 91). Die Centra der die Linsen begrenzenden Kugelflächen heißen die geometrischen Mittelpunkte der Linse. Die diese genannten 3 Punkte verbindende

gerade Linie bzw. ihre Verlängerung ab heißt die optische Achse (Fig. 91).

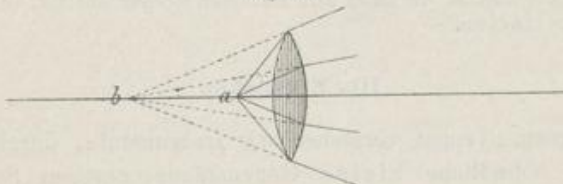
Satz I. Alle Strahlen, welche von einem Punkte a ausgehen, werden durch Linsen so gebrochen, daß sie selbst, oder ihre rückwärtigen Verlängerungen sich wieder in einem Punkte b schneiden.

Fig. 91.



In Fig. 91 sind die von a kommenden Strahlen nicht sehr divergierend; sie werden daher von der Linse so gebrochen, daß sie sich jenseits derselben im Punkte b schneiden. In b entsteht ein kleiner leuchtender Punkt (das Bild), welcher auf einem

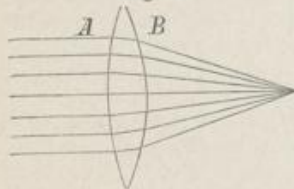
Fig. 92.



Schirme aufgefangen werden kann (reelles Bild). In Fig. 92 dagegen sind die von a kommenden Strahlen stark divergierend; sie werden daher von der Linse nur weniger divergierend gemacht, so daß ihre rückwärtigen Verlängerungen sich in b schneiden.

Das Auge sieht in b einen hellen Punkt, der aber auf einem Schirm nicht aufgefangen werden kann (virtuelles Bild).

Fig. 93.



Satz II. Der optischen Achse parallel gehende Strahlen¹⁾ schneiden sich nach der Brechung in einem Punkte. Dieser Punkt ist der Brennpunkt oder Fokus. Natürlich liegt auf jeder Seite der Linse je ein Brennpunkt.

Die Entfernung der beiden Brennpunkte vom optischen Mittelpunkt heißt die Brennweite oder Fokaldistanz (Fig. 93).

Satz III. Strahlen, welche vor der Brechung durch den Brennpunkt gingen, gehen nach der Brechung parallel der optischen Achse (Umkehrung des vorigen Satzes).

Satz IV. Ein Strahl, der durch den optischen Mittelpunkt geht, geht ungebrochen hindurch.

Mit der Kenntnis dieser Sätze ausgerüstet, können wir die Lage des Bildes bestimmen, und zwar haben wir hierbei 3 verschiedene Fälle zu unterscheiden.

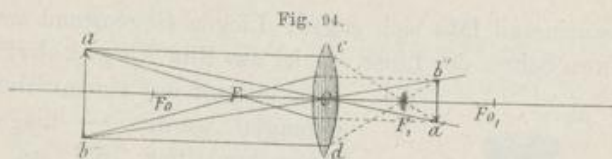
1. Der leuchtende Gegenstand ab liegt im Unendlichen²⁾.

Wir ziehen vom Punkte a aus einen der optischen Achse parallelen Strahl ac bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung durch den Fokus F_1 gehen (Satz II).

¹⁾ Man kann dieselben auffassen als von einem, unendlich weit entfernt liegenden Punkte ausgehend.

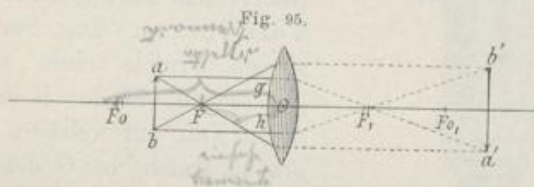
²⁾ Als unendlich bezeichnet man hier jede Entfernung vom optischen Mittelpunkt, welche größer ist als die doppelte Brennweite (s. folgende Fußnote).

Hierauf legen wir vom Punkte a aus durch den Fokus F einen Strahl bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung parallel der optischen Achse gehen und schneidet den ersten Strahl im Punkte a' (Satz III). Ein durch den optischen Mittelpunkt von a ausgehender Strahl geht ungebrochen durch und trifft die beiden vorigen Strahlen auch in a' (Satz IV). Hier im Punkte a' also entsteht das Bild des Punktes a , die Pfeilspitze. — In der gleichen Weise verfahren wir vom Punkte b ausgehend und finden das Bild desselben in b' . In der nämlichen Weise könnten wir für jeden Punkt des

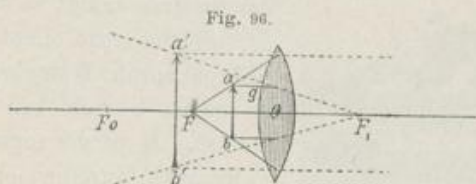


leuchtenden Gegenstandes den zugehörigen Bildpunkt bestimmen und finden, daß das Bild des Pfeiles zwischen $a'b'$ zu liegen kommt. — Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse, zwischen Brennweite und doppelter¹⁾ Brennweite umgekehrt und verkleinert (Fig. 94).

2. Der leuchtende Gegenstand ab liegt zwischen Brennweite und doppelter Brennweite (Fig. 95).



Wir ziehen vom Punkte a aus den der optischen Achse parallelen Strahl ag bis zur Linse; derselbe muß nach der Brechung durch den Brennpunkt F_1 in der Richtung nach a' gehen (Satz II). Ferner legen wir von a aus durch den Brennpunkt F einen Strahl bis zur Linse. Dieser muß nach der Brechung parallel der optischen Achse gehen und schneidet den vorigen Strahl in a' (Satz III). Hier also muß sich das Bild des Punktes a bilden. (Beweis dafür ist noch, daß der durch den optischen Mittel-



punkt O von a aus gelegte Strahl auch in a' schneidet (Satz IV). In gleicher Weise finden wir als Bildpunkt von b den Punkt b' . Das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Das Bild liegt auf der anderen Seite der Linse im Unendlichen, ist umgekehrt und vergrößert.

3. Der leuchtende Gegenstand ab liegt innerhalb der einfachen Brennweite (Fig. 96).

Wir ziehen in diesem Falle vom Punkte a aus den parallel der optischen Achse liegenden Strahl ag ; dieser geht nach der Brechung durch den Fokus F_1 , seine rückwärtige Verlängerung nach a' hin (Satz II und I). Alsdann legen wir von a aus einen

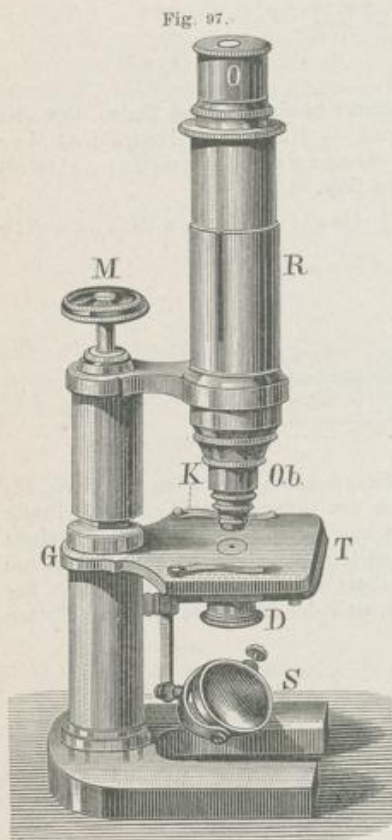
¹⁾ Unter doppelter Brennweite versteht man die der Brennweite entsprechende doppelte Entfernung vom optischen Mittelpunkte.

Strahl durch F an die Linse. Nach der Brechung muß derselbe parallel der optischen Achse gehen (Satz III), seine rückwärtige Verlängerung schneidet den vorigen Strahl in a' (Satz I). Hier im Punkte a' also liegt die Spitze a des leuchtenden Pfeiles. Ebenso finden wir als Bildpunkt für b den Punkt b' ; das Bild des Gegenstandes ab liegt also zwischen $a'b'$. Es liegt auf derselben Seite der Linse zwischen Brennweite und doppelter Brennweite, ist aufrecht und vergrößert und virtuell (kann nicht aufgefangen werden).

Verallgemeinernd läßt sich sagen: Liegen Gegenstand und Bild auf verschiedenen Seiten der Linse, so ist das Bild umgekehrt und reell, d. h. es kann auf einem Schirm etc. aufgefangen werden. — Liegen dagegen

Gegenstand und Bild auf derselben Seite der Linse, so ist das Bild aufrecht und virtuell, d. h. es kann auf einem Schirm nicht aufgefangen werden.

Seiner äußeren Einrichtung nach besteht das Mikroskop zunächst aus dem Stativ und der eigentlichen optischen Vorrichtung. Das Stativ besitzt an seinem Grunde einen mit Blei ausgegossenen, in der Regel hufeisenförmigen Fuß, auf welchem eine Säule sich erhebt, welche bei G den Objektisch T trägt. Unterhalb desselben ist ein nach allen Richtungen um seine Achse drehbarer Spiegel S angebracht. K sind Klammern, um das Objekt auf dem Objektisch zu fixieren. Der obere Teil des Statives endigt in die federnde Hülse R , welche dazu dient, das eigentliche Mikroskoprohr festzuhalten und doch ein bequemes Verschieben desselben zu gestatten. M ist die sogen. Mikrometerschraube, durch welche man den oberen Teil des Statives dem Objektische näher

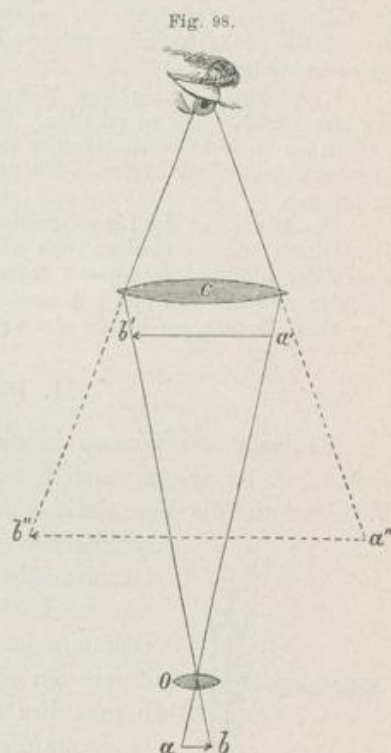


oder entfernter rücken kann. Um eine mikroskopische Untersuchung auszuführen, bringt man das möglichst feine und durchsichtige Objekt auf einen Objektträger von Glas, befeuchtet es mit etwas Wasser und bedeckt es mit einem Deckgläschen. Man legt nun das so vorbereitete Objekt auf die mittlere Oeffnung des Objektisches — bei starker Vergrößerung schaltet man in diesen den Strahlensammler D ein — und stellt nun den Spiegel, indem man in das Mikroskop hineinsieht, so, daß man möglichst große Helligkeit erzielt. Alsdann stellt man das Mikroskoprohr erst durch sanftes Drehen und Schieben, zuletzt mit der Mikrometerschraube so ein,

daß man ein recht scharfes Bild bekommt. — Das erhaltene Bild ist vergrößert und umgekehrt.

Wenden wir uns nun zur inneren Einrichtung des Mikroskopes und zur Erklärung des optischen Vorganges. Das Mikroskoprohr ist eine zylindrische, innen geschwärzte Hülse, welche an ihrem unteren, verjüngten Ende mittels eines Schraubengewindes das Objektiv (Fig. 97) *Ob* trägt. Dieses ist im einfachsten Falle eine bikonvexe Linse, meist aber ein System mehrerer Linsen, das aber von gleicher Wirkung wie eine bikonvexe Linse ist. In die obere Oeffnung der Hülse senkt man das Okular *O* ein, welches im einfachsten Falle gleichfalls eine bikonvexe Linse ist, in der Regel aber aus mehreren, ebenso wie eine einzige wirkenden, Linsen besteht. Um mit dem Mikroskop sehen zu können, müssen wir das Mikroskoprohr so einstellen, daß das Objekt zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Objektivs zu liegen kommt; es tritt dann der als Nr. 2 bezeichnete Fall ein: es entsteht auf der anderen Seite der Linse ein vergrößertes umgekehrtes Bild *a' b'* hinter der doppelten Brennweite im Unendlichen. Die Dimensionen der Linsen und des Mikroskoprohres sind so gewählt, daß dieses vergrößerte Bild gerade innerhalb der Brennweite des Okulars liegt; indem wir das so erhaltene Bild, gleichsam durch eine Lupe, mit dem Okular *C* betrachten, wird es nochmals vergrößert, es entsteht zwischen Brennweite und doppelter Brennweite des Okulars ein vergrößertes virtuelles Bild *a'' b''* des ersten Bildes, welches aber, da das Okular nicht mehr umkehrend auf das erste Bild wirkt, umgekehrt bleibt (Fig. 98).

Die heutigen Mikroskope sind nun allerdings bedeutend komplizierter eingerichtet. Das Objektiv ist niemals eine einzige Linse, sondern eine Kombination mehrerer Linsen, ein Objektivsystem. Verwendete man zu starken Vergrößerungen einzelne, stark gekrümmte Linsen, so würde man der Farbdispersion wegen farbig gesäumte Bilder erhalten. Dieser Uebelstand wird aufgehoben, wenn man Linsensysteme benützt, die aus Crown- und Flintglaslinsen bestehen. Solche Systeme geben ungefärbte Bilder und heißen achromatische Systeme. Schon aus diesem



Grunde also besteht das Objektiv stets aus mehreren Linsen; außerdem aber lassen sich starke Vergrößerungen überhaupt nur durch Kombination mehrerer Linsen erreichen. Aus den gleichen Gründen besteht auch das Okular stets aus mindestens 2 Linsen.

Prüfung des Mikroskopes. 1. Man ritzt in eine berußte Glasplatte mit einer feinen Nadel kleine Kreise ein und betrachtet diese mit dem Mikroskop. Die Ränder der Kreise müssen scharf sein, widrigenfalls liegt sphärische Aberration der Linsen vor.

2. Die Bilder dürfen keine blauen oder rötlichen Ränder zeigen, das Mikroskop muß also achromatisch sein.

3. Das Sehfeld muß eine ebene Fläche darstellen. Um dies zu konstatieren, bringt man auf einen möglichst ebenen Objektträger etwas Lycopodium. Es müssen dann die an der Peripherie des Gesichtsfeldes liegenden Sporen ebenso deutlich sichtbar sein — sie dürfen nicht verzerrt erscheinen — wie die in der Mitte des Gesichtsfeldes liegenden.

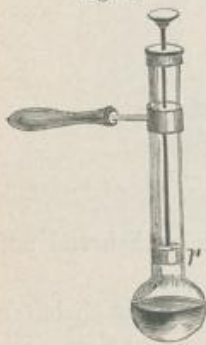
Die Behandlung des Mikroskopes muß natürlich darauf gerichtet sein, den guten Status quo zu erhalten. Man hüte sich, die Gewinde durch ungeschicktes Handhaben zu überdrehen. Ferner vermeide man es sorgfältig, die Linsen, namentlich das Objektiv, mit ätzenden Flüssigkeiten, z. B. Säuren oder Laugen, in Berührung zu bringen.

Das Abwischen der Linsen geschehe niemals mit Zeugstoffen, da diese die Gläser leicht ritzen können, sondern stets mit einem weichen ledernen Lappen. Hat sich im Innern der Linsensysteme Staub angesammelt, so sind dieselben sehr vorsichtig auseinander zu schrauben und mit einem feinen Pinsel zu säubern. Diese letztere Arbeit aber überläßt man am besten einem durchaus Sachkundigen.

11. Dampfmaschine.

Erhitzen wir Wasser in einem Gefäß, so beginnt es schließlich zu sieden, d. h. es verwandelt sich in Wasserdampf, welcher entweicht. Wählen wir die Verhältnisse des Gefäßes so, daß die Oeffnung, durch

Fig. 99.



welche der gebildete Dampf entweichen kann, verhältnismäßig klein ist, so sehen wir, daß der Dampf mit merklicher Kraft ausströmt. Verstopfen wir die Oeffnung lose mit einem Pfropfen, so wird der letztere durch den austretenden Dampf herausgeschleudert. Es beruht dies darauf, daß das gleiche Gewicht Wasser in Dampfform einen viel größeren Raum einnimmt als in flüssigem Zustande, ferner darauf, daß die Gase und Dämpfe ungemein elastische Körper sind, welche, falls man ihrer Ausdehnung Hindernisse entgegengesetzt, sich auf ein sehr vielmal kleineres Volumen zusammendrücken lassen, als sie unter gewöhnlichen Verhältnissen einnehmen. Beseitigt man das ihrer Ausdehnung entgegenstehende Hindernis ganz oder teilweise, so suchen die zusammengedrückten (gespannten) Dämpfe ihr ursprüngliches Volumen wieder einzunehmen und entweichen nun mit einer gewissen Kraft oder Spannung.

Bringen wir etwas Wasser in das nebenstehende Glasgefäß (Fig. 99), verschließen dasselbe mit dem gut passenden Kolben *p* und erhitzen das

Wasser über einer Flamme, so sehen wir sehr bald den Kolben in die Höhe steigen. — Der gebildete Wasserdampf, der ein größeres Volumen einnimmt als das flüssige Wasser, hat das Bestreben, sich auszudehnen, und treibt dabei den Kolben in die Höhe. — Entfernen wir nun die Flamme und kühlen das Glasgefäß mit kaltem Wasser ab, so bemerken wir, daß der Kolben sich senkt und in seine ursprüngliche Lage allmählich wieder zurückkehrt. Der Grund dafür liegt darin, daß die gebildeten Wasserdämpfe durch die Abkühlung wieder zu flüssigem Wasser, welches ein geringeres Volumen einnimmt, kondensiert werden. Zwischen der Wasseroberfläche und dem Kolben bildet sich dabei ein luftverdünnter Raum. Es übt nun die äußere Luft einen Druck auf den Kolben p aus und treibt diesen in seine alte Lage zurück. Auf der Erkenntnis dieser einfachen Tatsachen beruht das Verständnis der Dampfmaschinen.

Das Verdienst der praktischen Einführung der Dampfmaschinen gebührt James Watt (geb. 1736), indessen waren schon lange vor ihm gelungene Versuche angestellt worden, den Wasserdampf als motorische Kraft zu benutzen. — Es ist natürlich hier nicht der Ort, die gegenwärtig fast ins Unendliche ausge dehnte Verschiedenheit der Konstruktion der Dampfmaschinen zu besprechen, das hier gegebene Bild kann nur ein schematisches sein.

Generell unterscheidet man die Dampfmaschinen als Niederdruckmaschinen und als Hochdruckmaschinen. Erstere arbeiten mit Dampf von geringerer, letztere mit Dampf von höherer Spannung. Indessen kann mit Maschinen beider Gattung der gleiche Krafteffekt erzielt werden, nur sind dann die Dimensionen der Niederdruckmaschinen bedeutender als die der Hochdruckmaschinen. — Ein beiden Arten gemeinsamer Teil ist der Dampfkessel, der zur Erzeugung der gespannten Dämpfe dient. Derselbe ist entweder aus Eisen oder Kupfer hergestellt und kann sehr verschiedene Gestalten besitzen. Wesentlich ist, daß der Kessel stark gebaut ist, um den gespannten Dämpfen genügenden Widerstand leisten zu können. Von Wichtigkeit ist ferner, daß das Feuer möglichst ausgenützt wird. Zu diesem Zwecke läßt man die brennenden Gase — bevor sie in den Schornstein abgeleitet werden — auf einem möglichst langen Wege den Kessel umspülen, indem man sie um denselben herumführt, oder aber man läßt sie wie bei der Lokomotive durch viele in dem Wasser befindliche enge eiserne Röhren hindurchstreichen (Siederohrkessel). — Um den Stand des Wassers im Kessel zu jeder Zeit bequem kontrollieren zu können, ist an dem Kessel ein Wasserstandglas angebracht. Um Explosionen vorzubeugen, besitzt der Dampfkessel ein Sicherheitsventil. Dasselbe öffnet sich nach außen und wird durch ein gewisses, angehängtes Gewicht verschlossen gehalten. Uebersteigt der Dampfdruck im Kessel dieses Gewicht, so wird das Ventil gehoben, es strömt der Ueberdruck von Dampf aus. — Um jederzeit über den im Dampfkessel vorhandenen Druck unterrichtet zu sein, ist am Kessel ein

Manometer angebracht. Neuerdings benützt man meist Federmanometer, welche den Druck mit Hilfe eines Zeigers direkt in Atmosphären angeben. — Aus dem Kessel gelangt der entwickelte Dampf durch ein starkes, meist mit schlechten Wärmeleitern umgebenes Rohr, das Dampfrohr, nach dem Dampfzylinder *A* (Fig. 101). In dem letzteren bewegt sich ein luftdicht passender Kolben auf und ab, dessen Führungstange durch die oben den Zylinder abschließende Stopfbüchse gleichfalls luftdicht hindurchgeht. Der vom Dampfzuleitungsrohr *D* kommende Dampf soll nun, um das Hin- und Herbewegen des Kolbens zu bewirken, abwechselnd einmal oberhalb, das andere Mal unterhalb des Kolbens in den Zylinder eintreten. — Dies wird erzielt durch das sog. Schieberventil. (S. Fig. 100a u. 100b.)

Das Schieberventil oder die Steuerung ist zwischen Kessel und Dampfzylinder eingeschaltet und besteht aus einem kleinen Kasten, der

Fig. 100a.

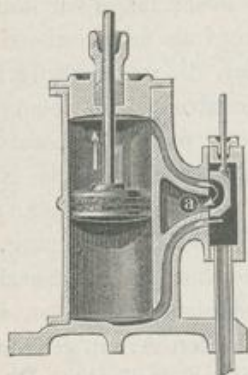
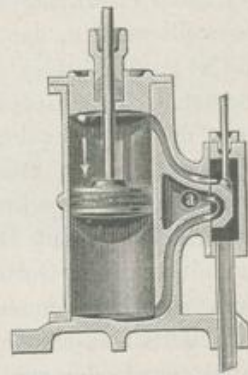


Fig. 100b.



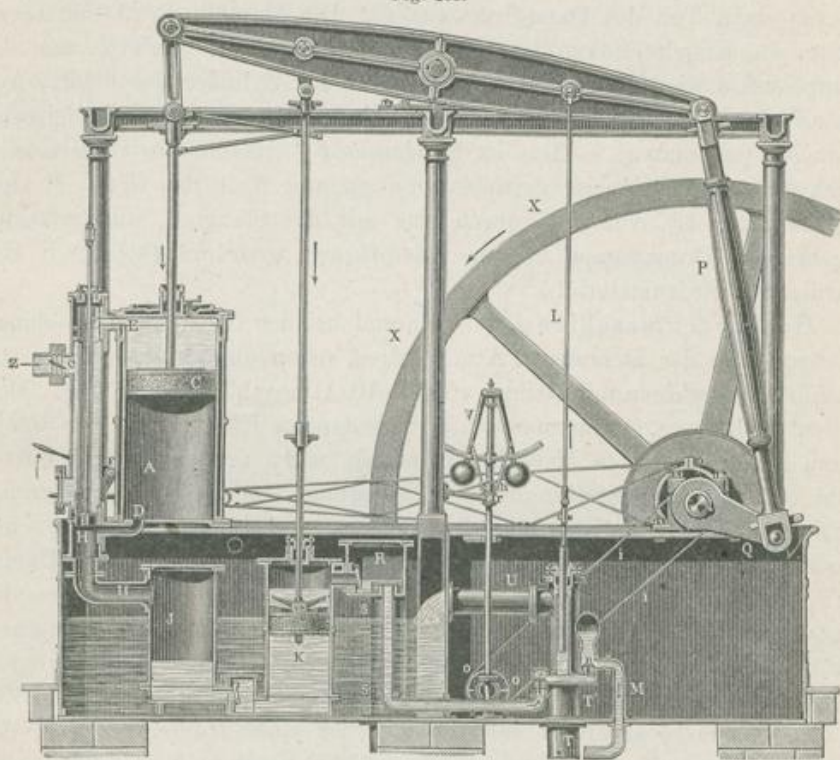
durch eine geringe Verschiebung das abwechselnde Eintreten des Dampfes in den oberen und den unteren Teil des Dampfzylinders ermöglicht. In Fig. 100a steht das Schieberventil so, daß der von *D* einströmende Dampf unterhalb des Kolbens einströmt; der Kolben wird daher nach oben hin sich bewegen, während der oberhalb des Kolbens sich noch befindende Dampf nach *a* hin entweicht. In Fig. 100b steht der obere Teil des Zylinders mit dem Dampfrohr *D* in Verbindung. Der Kolben wird also heruntergedrückt, der unterhalb des Kolbens aber befindliche Dampf durch *a* entweichen. Die Tätigkeit des Schieberventils wird von der Maschine selbst reguliert. Bei den Hochdruckmaschinen wird nun der jedesmal durch *a* zu entfernende Dampf direkt in die Atmosphäre entlassen (hierfür wird unter allen Umständen mindestens 1 Atmosphäre Druck verbraucht). Bei den Niederdruckmaschinen dagegen (s. Fig. 101) gelangt er nicht in die Luft, sondern durch das Rohr *HH* in ein von kaltem Wasser¹⁾ um-

¹⁾ Aus diesem Grunde verbrauchen Niederdruckmaschinen große Mengen von Kühlwasser.

flossenes Gefäß, den Kondensator *J*. Während über dem einen Teile des Kolbens gespannte Dämpfe wirken, entsteht durch die Wirkung des Kondensators am entgegengesetzten Teile ein luftverdünnter Raum. Und da dies sich abwechselnd auf jeder Seite wiederholt, so wird der Kolben im Zylinder auf und ab bewegt. Es handelt sich nun darum, die gleitende Bewegung des Kolbens in eine drehende umzuwandeln.

Dies geschieht dadurch, daß die Kolbenstange an dem einen Ende eines gleicharmigen Hebels, des Balanciers, befestigt ist, während an

Fig. 101.



dem anderen Ende des Hebels die Triebstange *P* oder die Pleuelstange angebracht ist, welche durch die Kurbel *Q* die Welle des Schwungrades *X* dreht und dieses in drehende Bewegung nach der Richtung des Pfeiles hin versetzt. Die jetzt vorhandene drehende Bewegung kann durch Uebertragungen (Zahnräder oder Transmissionen mit Riemen etc.) nach jeder beliebigen Richtung hin mitgeteilt werden. Es erübrigt noch, einige wichtige Teile der Maschine kennen zu lernen.

Das Schwungrad hat den Zweck, den Gang der Maschine gleichmäßig zu gestalten (wie das Pendel der Uhr), und bildet ferner eine Art Reservoir von Kraft, welches die Maschine, selbst wenn der Dampf einen Augenblick abgesperret ist, vermöge seiner Zentrifugalkraft im Gange er-

hält. Es dient ferner dazu, die Kurbel *Q*, wenn sie in ihrem höchsten oder tiefsten Punkte (toten Punkten) steht, aus dieser Lage herauszubringen. — Eine andere Regulierung erfolgt durch den Zentrifugalregulator *V*. Zwei schwere Metallkugeln hängen an einer senkrechten Achse, welche mit der Welle des Schwungrades durch den Riemen *ii* so verbunden ist, daß sie sich mit einer dieser entsprechenden Geschwindigkeit umdreht. Je schneller nun die Achse sich dreht, umso höher werden die beiden Metallkugeln durch die Zentrifugalkraft gehoben. Dabei aber wirken sie durch ein Hebelsystem auf eine bei *e* befindliche Klappe und sperren einen Teil des Dampfrohres *z* ab. Die Maschine geht nun langsamer, die Kugeln sinken infolgedessen etwas herab, wodurch nun die Klappe bei *e* wieder etwas mehr Dampf in den Zylinder durchläßt. Auf diese Weise läßt sich die Maschine auf eine gewisse Durchschnittsleistung einstellen (regulieren). — Das im Kondensator *J* gesammelte Wasser wird durch eine vom Balancier getriebene Saugpumpe *K* in das Gefäß *R* und, weil es warm ist, von dort durch eine mit der Stange *L* am Balancier angebrachte Druckpumpe in den Dampfkessel gedrückt (hierdurch Ersparnis von Brennmaterial).

Hochdruckmaschinen. — Während bei den Niederdruckmaschinen die Spannung des Dampfes 2 Atmosphären selten übersteigt, arbeiten die Hochdruckmaschinen mit Dampf von 4—10 Atmosphären Spannung. Man bedient sich ihrer, wenn man einen bedeutenden Effekt mit einer wenig Raum beanspruchenden Maschine erreichen will, und wenn Kühlwasser nicht in genügender Menge zur Verfügung steht. — Beispielsweise arbeiten alle Lokomotiven und die meisten gewerblichen Maschinen mit Hochdruck. Bei diesen fällt der Kondensator weg, der benützte Dampf wird direkt in die Luft entlassen. Das Eintreten des Dampfes und das Austreten desselben geschieht durch die sog. Steuerung, die genau wie das Schieberventil konstruiert ist. — Ist es unmöglich, ein Schwungrad anzubringen — wie bei den Lokomotiven —, so benützt man zwei Zylinder, welche so arbeiten, daß die von der einen Kolbenstange in Bewegung gesetzte Kurbel gerade ihren größten Krafteffekt entfaltet, wenn die andere Kurbel auf ihren toten Punkten steht.

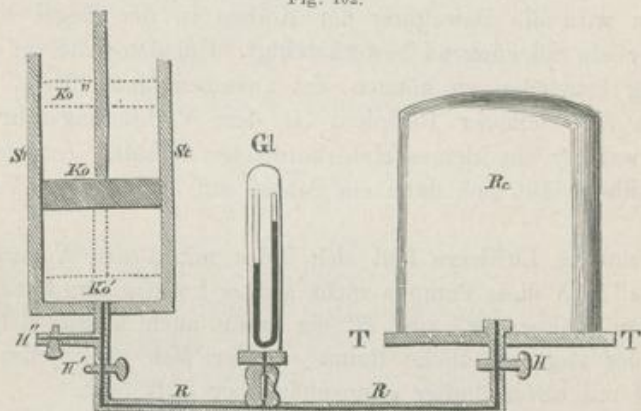
12. Luftpumpe.

Dieses von dem Magdeburger Bürgermeister Otto von Guericke 1650 erfundene Instrument dient dazu, die in einem abgeschlossenen Raume vorhandene Luft auszupumpen oder besser gesagt, möglichst zu verdünnen. — Sie besteht (Fig. 102) im wesentlichen aus einem innen sehr gleichmäßig geschliffenen, möglichst ebenen Zylinder *St*, welcher gewöhnlich der Stiefel genannt wird. Dieser steht durch ein Rohr *R* mit dem Teller *T*, einer aus geschliffenem Glase bestehenden, in der

Mitte durchbohrten Glasplatte, in Verbindung. Auf den Teller ist aufgesetzt eine genau eben aufgeschliffene Glasglocke *Rc*, welche gewöhnlich der Rezipient genannt wird. Dieser muß sich luftdicht auf den Teller aufsetzen lassen; da dies durch einen auch noch so guten Schliff niemals erreicht wird, so werden seine Ränder mit Talg eingefettet. — In dem Stiefel befindet sich ein sehr genau passender, auf und nieder beweglicher Kolben *Ko*. — Bei *H''*, *H'* und *H* befinden sich Hähne, welche den Zweck haben, abwechselnd einerseits die Verbindung des Instrumentes mit der äußeren Luft (*H''*), anderseits die Verbindung des Stiefels mit dem Rezipienten (*H'* und *H*) abzusperren oder zu vermitteln.

In den meisten Fällen wird es sich darum handeln, die Luft in dem Rezipienten zu verdünnen. — Zu diesem Zwecke wird derselbe auf den Teller mit Hilfe von Talg luftdicht aufgesetzt, alsdann schließt man

Fig. 102.



Hahn *H'*, öffnet Hahn *H''* und drückt den Kolben in die mit *Ko'* bezeichnete Lage hinab. — Hierauf schließt man Hahn *H''*, öffnet Hahn *H'* und *H* und zieht den Kolben in die Höhe bis *Ko''*. Da nun die Verbindung mit der äußeren Luft unterbrochen ist, so würde in dem Stiefel ein luftleerer Raum entstehen. — Das läßt indessen die im Rezipienten vorhandene Luft vermöge ihrer Elastizität nicht zu, vielmehr dehnt sie sich aus und erfüllt den ganzen Raum bis unter den Kolben *Ko''*. Es ist nun klar, daß jetzt die in dem Apparate vorhandene Luft dünner sein muß als vorher, denn dieselbe Luftmenge, welche vorher den Rezipienten und das Rohr bis zum Hahn *H'* erfüllt hatte, nimmt jetzt einen bedeutend größeren Raum ein. — Man schließt nun Hahn *H'*, öffnet Hahn *H''* und läßt die im Stiefel befindliche Luft nach außen entweichen, indem man den Kolben wieder nach unten in die Lage *Ko'* hinabdrückt. Hierauf wird Hahn *H''* geschlossen, Hahn *H'* geöffnet und der Kolben wird in die Höhe gezogen. Es erfolgt nun eine abermalige Verdünnung der Luft, denn das gleiche Luftquantum, welches vorher den

Rezipienten und das Rohr bis zum Hahn H' erfüllt hatte, verbreitet sich jetzt bis unter den Kolben Ko'' . — Setzt man in dieser Weise das Auspumpen der Luft fort, so gelingt es, eine erhebliche Verdünnung der Luft im Rezipienten hervorzubringen.

Apparate neuerer Konstruktion besitzen an Stelle der beiden Hähne H'' und H' einen einzigen sog. Graßmannschen Vierwegehahn, dessen Bohrungen so eingerichtet sind, daß er in der einen Stellung den Stiefel mit dem Rezipienten in Verbindung setzt und die äußere Luft absperrt, in der anderen den Rezipienten vom Stiefel absperrt, den Stiefel aber mit der äußeren Luft in Verbindung setzt. — Außerdem besitzen viele Luftpumpen an Stelle eines Zylinders (d. h. Stiefel + Kolben) deren zwei (doppelwirkende). Dieselben sind dann so arrangiert, daß der eine Stiefel immer dann mit der äußeren Luft in Verbindung steht, während der andere mit dem Rezipienten verbunden ist und umgekehrt. Bei solchen Luftpumpen wird die Bewegung der Kolben in der Regel durch eine Kurbel oder ein Schwungrad bewerkstelligt. Um den Grad der erreichten Verdünnung beurteilen zu können, ist zwischen dem Stiefel und dem Rezipienten ein kleinerer Rezipient Gl dem Verbindungsrohr luftdicht eingefügt, welcher ein kleines Heberbarometer enthält. Aus dem Stande des Quecksilbers läßt sich dann ein Schluß auf die erreichte Verdünnung ziehen.

Vollkommene Luftleere läßt sich indes mit diesen Apparaten nicht erzielen, weil sich diese Pumpen nicht anders konstruieren lassen, als daß zwischen den Hähnen H'' und H' ein wenn auch kleiner leerer Raum bleibt — der sog. schädliche Raum —, der sich nach jeder Oeffnung des Hahnes mit unverdünnter atmosphärischer Luft füllt.

Sehr sinnreich, aber kompliziert konstruiert ist die sog. französische Luftpumpe, welche nur einen Zylinder besitzt, aber trotzdem doppelt wirkend ist, weil bei ihr der Kolben in der Mitte des ganz geschlossenen Zylinders angebracht ist und sich von da aus nach den beiden Enden bewegt. Dieses Instrument hat an Stelle der Hähne Ventile. Doch läßt sich auch mit dieser eine vollkommene Luftleere nicht erzeugen, weil der schädliche Raum auch hier von Einfluß ist, außerdem die Ventile nur bis zu einem gewissen Grade der Luftverdünnung gehörig funktionieren.

Die Quecksilberluftpumpe von Geißler ist das gegenwärtig vollkommenste Instrument. Hier ist der Kolben durch eine Quecksilbersäule ersetzt und dadurch, daß man das Quecksilber bis durch den Vierwegehahn durchtreten lassen kann, kommt es nicht zur Bildung eines schädlichen Raumes. Mit diesem Instrument gelingt es, einen Raum — nach unseren Begriffen natürlich — völlig luftleer zu pumpen. Man hat gegenwärtig auch automatisch arbeitende Quecksilberluftpumpen konstruiert.

Bis vor kurzem dienten die Luftpumpen vorzüglich dazu, das Vorhandensein von Luft und den von dieser ausgeübten Druck experimentell

zu be
Versu

welche
einer K
den di
nur m
benutz
Kaiser
16 Pfe

Zeit st

hervor

pressen

dem F

Raum.

Anwe

in ein

brach

worde

kleine

Sauer

zu K

Röhre

Queck

mitein

chemi

Molek

möge

Grup

schon

jedoch

der M

entge

zu beweisen. — Die hauptsächlichsten zu diesem Zwecke ausgeführten Versuche sind nachstehende:

1. Die Magdeburger Halbkugeln. Zwei genau aufeinander passende Halbkugeln, welche bei *H* (Fig. 103) einen luftdicht schließenden Hahn besitzen und deren jede mit einer Handhabe versehen ist, werden luftleer gepumpt. Der Druck, den die äußere Luft auf dieselben ausübt, ist nun so groß, daß sie sich nur mit großer Gewalt voneinander trennen lassen. *O. v. Guericke* benutzte auf dem Reichstag zu Regensburg in Gegenwart des Kaisers Halbkugeln, die den Durchmesser einer Elle hatten; 16 Pferde waren nicht im stande, dieselben auseinander zu reißen.



Fig. 103.

2. Das Fallen von Körpern im luftleeren Raume findet für alle in der gleichen Zeit statt.

3. Das Erlöschen von Kerzen, Ersticken von Tieren.

4. Ein in Gang gebrachtes Läutewerk bringt keinen oder nur schwachen Schall hervor.

5. Das Zerspringen von Glasplatten durch den äußeren Luftdruck; das Hindurchpressen von Quecksilber durch Buchsbaumholz (Quecksilberregen).

6. Das Anschwellen und Platzen einer nur wenig Luft enthaltenden Blase unter dem Rezipienten.

7. Das Sieden von Flüssigkeiten bei niederer Temperatur im luftverdünnten Raum.

Neuerdings hat die Luftpumpe aber auch hervorragende praktische Anwendung gefunden. In den elektrischen Glühlämpchen wird ein in einer luftleeren Glasglocke vorhandener Kohlebügel zum Glühen gebracht. — Die Verwendung der Glühlämpchen ist erst dadurch ermöglicht worden, daß man mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe im stande ist, diese kleinen Lämpchen sozusagen luftleer zu pumpen. Bliebe in denselben Sauerstoff, so würde der Kohlebügel bei der Glühtemperatur eben einfach zu Kohlensäure verbrennen. Ebenso ist die Herstellung der Röntgen-Röhren, welche gleichfalls fast luftleer sein müssen, lediglich durch die Quecksilberluftpumpe möglich.

13. Aggregatzustände.

Die Materie besteht aus Atomen. — Durch Vereinigung der Atome miteinander entstehen die Moleküle, in denen die Atome durch die chemische Verwandtschaft (Affinität) zusammengehalten werden. Die Moleküle ihrerseits besitzen gleichfalls noch anziehende Kräfte; sie vermögen sich kraft der ihnen innewohnenden Kohäsion zu größeren Gruppen zu vereinigen. Das Resultat dieser Vereinigung sind die irdischen Körper.

Bei der Vereinigung der Moleküle zu körperlichen Individuen ist jedoch nicht bloß die Kohäsion zu berücksichtigen, welche die Verbindung der Moleküle bewirkt, vielmehr wirkt dieser Kraft eine andere geradezu entgegen, die Expansivkraft, welche höchst wahrscheinlich mit der Wärme

im engsten Zusammenhange steht. Als das Resultat dieser sich entgegen arbeitenden Kräfte sehen wir, je nachdem die eine oder die andere vorwaltet, daß Körper der nämlichen chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Zuständen vorkommen können, welche wir Aggregatzustände nennen. — Wir unterscheiden 3 Aggregatzustände, den festen, flüssigen und gasförmigen.

Im festen Zustande ist ein Körper, dessen Teilchen sich nur durch Anwendung einer größeren Kraft voneinander trennen lassen, der demnach ein selbständiges Volumen und eine selbständige Gestalt besitzt. — Im festen Aggregatzustande sind die einzelnen Moleküle sich möglichst nahe gerückt, es überwiegt daher die Kohäsion ganz bedeutend über die Expansivkraft (Wärme), welche das Bestreben hat, die Moleküle voneinander zu entfernen.

Flüssig ist ein Körper, dessen Teilchen untereinander zwar einen gewissen Zusammenhang haben, sich aber durch Anwendung sehr geringer Kraft verschieben lassen. — Flüssige Körper haben zwar selbständiges Volumen, aber keine selbständige Gestalt. — Vielmehr nimmt jede Flüssigkeit stets die Gestalt desjenigen Behälters an, in dem sie sich gerade befindet.

Im flüssigen Zustande halten sich Kohäsion und Expansivkraft beinahe das Gleichgewicht, doch überwiegt die erstere ein wenig, was man an der Fähigkeit, Tropfen zu bilden, sehen kann.

Luftförmig ist ein Körper, dessen Teilchen sämtlich das Bestreben haben, sich auszubreiten; daher sind seine Teilchen sehr leicht zu verschieben. Sie haben aber keinen Zusammenhang untereinander, sondern breiten sich in jedem Raume aus, so daß luftförmige Körper weder ein bestimmtes Volumen, noch eine selbständige Gestalt besitzen. Im luftförmigen Zustande ist die Kohäsion der Moleküle = Null, es überwiegt die molekulare Abstoßung.

Die meisten der uns bekannten Körper kommen in allen drei genannten Zuständen vor; ja theoretisch müssen wir annehmen, daß alle Körper in drei Aggregatzuständen vorkommen können, obgleich das für viele Körper erst noch zu beweisen ist.

Aenderung des Aggregatzustandes. Der Zustand, in welchem ein Körper sich befindet, ist abhängig von der Temperatur, welche er besitzt. Doch verhalten sich in Bezug auf diese die verschiedenen Körper nach der Art ihrer chemischen Natur sehr verschieden. Viele sind schon bei gewöhnlicher Temperatur fest (Schwefel), andere bedürfen zum Festwerden einer erheblichen Temperaturerniedrigung (Quecksilber — 40° C.), ebenso ist die Temperaturerhöhung, welche verschiedene feste Körper bedürfen, um in den flüssigen oder gasförmigen Zustand übergeführt zu werden, eine sehr verschiedene.

Der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand, das Schmelzen eines Körpers, beruht darauf, daß durch die zugeführte Wärme die Kohäsion der einzelnen Moleküle überwunden wird. Von den bekannten festen Körpern können sehr viele in flüssigen Zustand gebracht werden, z. B. die meisten Metalle. Nicht geschmolzen werden können solche Körper, welche beim Erhitzen chemische Zersetzung erleiden, z. B. Kohlehydrate (Zucker, Cellulose) u. a.

Die Temperatur, bei welcher ein fester Körper in den flüssigen Zustand übergeht, nennt man seinen Schmelzpunkt. Derselbe ist für die meisten Körper ein ganz bestimmter und häufig identisch mit dem Erstarrungspunkt, d. h. mit der Temperatur, bei welcher ein flüssiger Körper wieder fest wird. Bei vielen Körpern ist der Uebergang vom festen Zustande in den flüssigen ein plötzlicher, z. B. bei Eis, bei manchen Körpern ist dieser Uebergang ein allmählicher. Sie geraten vor dem Schmelzen in einen Zustand der Erweichung. Das ist z. B. der Fall bei den Fett- und Wachsarten. Das Gleiche findet aber auch statt bei einigen Metallen, z. B. Eisen, Platin, und ist für deren Bearbeitung von der größten Bedeutung. Das Schweißen des Eisens z. B. beruht darauf, daß zwei rotglühende erweichte Eisenstücke durch Hämmern zu einem einzigen sozusagen zusammengeknetet werden können. — Auffallend ist, daß einige Metalllegierungen einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, als der Schmelzpunkt der einzelnen in ihnen enthaltenen Metalle. So schmilzt das *Rosesche Metall* (aus Wismut, Blei und Zinn) bei 94°C ., das *Woodsche Metall* (aus Wismut, Cadmium, Blei und Zinn) schon bei 65°C . (s. S. 227).

In manchen Fällen ist die Wärme allein nicht im stande, die Verflüssigung eines Körpers zu bewirken, sie gelingt jedoch durch Anwendung von Lösungsmitteln. — Wasser z. B. löst Kochsalz auf, indem die Moleküle des Wassers diejenigen des Kochsalzes auseinander drängen. Hier also tritt die chemische Affinität an die Stelle der Wärme. — Bisweilen zeigen auch Mischungen von festen Körpern die Neigung, sich zu verflüssigen; so geben Kalium und Natrium eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, dem Quecksilber ähnliche Legierung, Chloralhydrat und Kampfer vereinigen sich zu einer Flüssigkeit etc. — Da beim Verflüssigen Wärme verbraucht wird, so tritt in diesen Fällen oftmals eine sehr starke Abkühlung ein. Auf dieser Tatsache beruht die Wirkung der sog. Kältemischungen:

	Die Temperatur sinkt
1 Tl. Schnee mit 1 Tl. Kochsalz	von 0° bis -18°
1 " " " 1 " krist. Calciumchlorid	" 0° " -45°
1 " " " 2 " " "	" -18° " -55°

Die Abkühlung wird dadurch hervorgebracht, daß bei dem Verflüssigen fester Körper Wärme verbraucht wird, welche der Umgebung entzogen wird.

Der Uebergang in den gasförmigen Zustand. Das Verdampfen ist an eine bestimmte Temperatur nicht gebunden. Nicht bloß flüssige, sondern auch feste Körper können bei jeder Temperatur (Eis verdampft noch unter 0°C .) sich verflüchtigen. — Findet die Verdampfung allmählich und bei mittlerer Temperatur statt, so nennt man sie Verdunstung. — Durch Zufuhr von Wärme wird die Verdampfung beschleunigt, und wird im höchsten Stadium Sieden genannt. Fassen wir einmal die Verhältnisse beim Wasser ins Auge. Wenn wir Wasser erwärmen, so können wir dessen Temperatur bis auf 100°C . steigern. — Um dieses Wasser von 100°C . in Dampf von derselben Temperatur (100°C .) zu verwandeln, müssen wir noch eine erhebliche Wärmemenge zuführen (Verdampfungswärme genannt). Es scheint hier Wärme einfach zu verschwinden, und man nannte diese Verdampfungswärme früher latente Wärme. Um 1 g Wasser von 100°C . in Dampf von 100°C . zu verwandeln, wird so viel Wärme verbraucht, als erforderlich wäre, um 536 g Wasser von 0°C . auf 1°C . zu erwärmen (536 Kalorien). Die latente Wärme des Wasserdampfes ist daher 536. — Das Verschwinden der Wärme ist demnach darauf zurückzuführen, daß dieselbe zur Leistung einer mechanischen Arbeit verbraucht wird, nämlich dazu, die einzelnen Moleküle des Wassers möglichst weit voneinander zu entfernen. Das Sieden findet statt, wenn die Spannung der entwickelten Dämpfe den Druck der äußeren Atmosphäre zu überwinden im stande ist. Aus diesem Grunde erfolgt das Sieden unter ver-

mindertem Druck bei erheblich niedriger Temperatur (Vakuumpapparate); umgekehrt aber kann das Sieden durch gesteigerten Druck erheblich verzögert werden (*Papin-scher Topf*, Dampfkessel). Flüssigkeiten, deren Siedepunkt sehr niedrig liegt, z. B. Aether, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, flüssiges Ammoniak, flüssige schweflige Säure, flüssige Kohlensäure u. a., entziehen, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen werden, ihrer Umgebung die zum Verdampfen nötige Wärme und erzeugen dadurch Abkühlung. Hierauf beruht das Kältegefühl, welches auf der menschlichen Haut verdampfender Aether hervorbringt, ferner die Anwendung flüssigen Ammoniaks und flüssiger schwefliger Säure zur Eisfabrikation, die Benützung der flüssigen und festen Kohlensäure sowie der flüssigen Luft zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen.

Der Uebergang aus dem gasförmigen in flüssigen Zustand. Wenn flüssige Körper durch Zufuhr von Wärme in gasförmigen Zustand übergehen, so wird man erwarten können, durch Abkühlung gasförmige Körper in flüssigen Zustand überzuführen. — Ein anderes Hilfsmittel zur Kondensation von Gasen ist gesteigerter Druck. Derselbe wirkt gewissermassen mechanisch, indem er die entfernten Moleküle einander näher rücken läßt. — Schon früher hatte man durch hohen Druck eine Reihe von Gasen, z. B. schweflige Säure, Chlor, Ammoniak verdichten gelernt. Nicht gelungen war die Verdichtung einiger anderen Gase, z. B. des Wasserstoffes, Sauerstoffes, Stickstoffes, Kohlenoxydes u. a. Diese wurden daher früher zu den sog. permanenten d. h. nicht verdichtbaren Gasen gerechnet. Seitdem jedoch erkannt worden war, daß die Kondensation der Gase nicht bloß an einen bestimmten Druck, sondern auch an eine bestimmte (kritische) niedrige Temperatur gebunden ist, hat man inzwischen gelernt, auch die sog. permanenten Gase zu verflüssigen. — Der Sauerstoff z. B. wurde bei -140°C . durch einen Druck von 525 Atmosphären verflüssigt. Erreicht man diese niedrige Temperatur nicht, so gelingt die Verflüssigung des Sauerstoffes auch durch viel stärkeren Druck nicht. — Während beim Uebergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand Wärme gebunden wird, wird beim Uebergang eines gasförmigen Körpers in den flüssigen Zustand umgekehrt Wärme frei. Verwandeln wir 1 g Wasserdampf von 100°C . durch Abkühlung in Wasser von 100°C ., so wird so viel Wärme frei, als genügen würde, um 536 g Wasser von 0°C . auf $+1^{\circ}\text{C}$. zu erwärmen. Es wird also hier genau dieselbe Wärmemenge wieder frei, welche erforderlich war, um Wasser von 100°C . in Dampf von 100°C . zu verwandeln.

Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand. Das Erstarren ist im allgemeinen unabhängig vom Druck, dagegen abhängig von der Temperatur. Das Erstarren eines Körpers findet in der Regel bei dem nämlichen Temperaturgrade statt, bei welchem der starre Körper schmilzt, das Wasser beispielsweise erstarrt bei 0°C . Unter gewissen Bedingungen aber, nämlich wenn man jede Erschütterung vermeidet, kann man einen Körper bedeutend unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen, ohne daß er fest wird. Die geringste Bewegung, namentlich aber eine Berührung mit einem festen Körper gleicher Art genügt dann, um die ganze Masse plötzlich erstarren zu machen. — Das Erstarren ist in der Regel mit einer Volumenvergrößerung und stets mit Abgabe von Wärme verbunden. — Kühlt man Wasser vorsichtig auf -7°C . ab und bringt dann ein Thermometer hinein, so zeigt es nach dem Erstarren des Wassers sofort die Temperatur 0° . — Auf solche Abgabe von Wärme ist auch der Umstand zurückzuführen, daß vom Kristallwasser befreite Salze, z. B. Ferr. sulfur. sicc. u. a. beim Zusammenbringen mit Wasser Erwärmung verursachen. Hierbei wird eben Wasser chemisch gebunden und gibt bei dem Uebergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand seine latente Wärme ab.

14. Polarisation.

Läßt man auf einen Spiegel *S* von schwarzem Glase (Fig. 104) unter einem Einfallswinkel von 55° einen Lichtstrahl *AB* auffallen, so wird derselbe in der Richtung *BC* reflektiert und trifft einen zweiten Glas-spiegel *S*₁, dessen Ebene der des ersten Spiegels parallel ist. Der auf-

fallende Strahl wird gleichfalls unter einem Winkel von 55° nach D hin reflektiert. — Ist der Spiegel S einer erleuchteten Fläche, z. B. einer weißen Wolkenschicht, zugekehrt, so wird ein von D nach S_1 sehender Beobachter diesen Spiegel erleuchtet sehen, weil die Reflexionsebenen beider Spiegel ABC und BCD zusammenfallen. —

Dreht man jetzt, während der Spiegel S feststehen bleibt, den Spiegel S_1 um den Strahl BC als Achse so, daß der Einfallswinkel stets derselbe bleibt, so beginnt sich das Gesichtsfeld bei S_1 zu verfinstern und erscheint nach einer Drehung von 90° völlig dunkel, weil jetzt die Reflexionsebenen beider Spiegel aufeinander senkrecht stehen. — Bei weiterer Drehung hellt sich das Gesichtsfeld wieder auf und erreicht nach einer Umdrehung von 180° seine ursprüngliche Helligkeit. Nach einer Drehung von 270° ist es wieder voll-

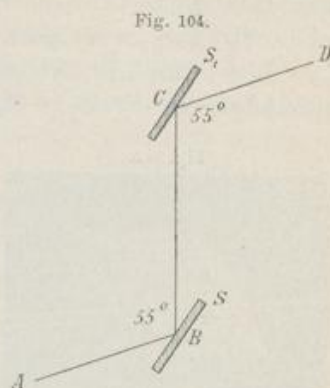
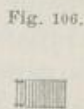


Fig. 104.

kommen dunkel. Ein Lichtstrahl also, welcher von Glas unter einem Winkel von 55° reflektiert wird, zeigt von gewöhnlichem Lichte abweichende Eigenschaften, indem er bei der zweiten Reflexion in der Richtung der ersten Reflexionsebene ein anderes Verhalten zeigt, als in der auf dieser senkrecht stehenden Ebene. So verändertes Licht nennt man polarisiertes Licht. Die Ebene, in welcher das Licht polarisiert ist, nennt man die Polarisationsebene, der Winkel, unter welchem der Strahl reflektiert werden muß, um die genannten Eigenschaften zu

Fig. 105.
Schwingungen
eines gewöhnlichen
Lichtteilchens.Fig. 106.
Schwingungen
polarisierter
Lichtteilchens.

zeigen, heißt der Polarisationswinkel. Derselbe beträgt für Glas 55° . Erfolgt die Reflexion unter einem anderen Winkel, so ist die Polarisation unvollständig, d. h. bei senkrecht aufeinanderstehenden Reflexionsebenen tritt wohl Verminderung der Helligkeit des Spiegels S_1 , nicht aber vollständige Verdunklung ein.

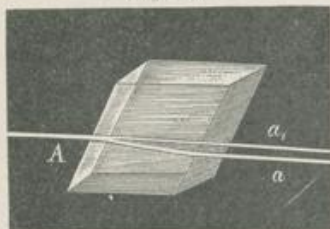
Die Verschiedenheit des polarisierten Lichtes von dem gewöhnlichen erklärt man sich durch die verschiedenartigen Schwingungen der einzelnen Aetherteilchen. Während nämlich die Aetherteilchen gewöhnlichen Lichtes nach allen Richtungen im Raume schwingen (Fig. 105), fällt, so nimmt man an, die Schwingungsebene der Aetherteilchen bei polarisiertem Lichte mit

der Polarisationssebene zusammen, oder beide stehen aufeinander senkrecht (Fig. 106).

Alle durchsichtigen Kristalle, welche nicht dem regulären System angehören, haben die wichtige Eigenschaft, einen in ihr Inneres eindringenden Lichtstrahl in zwei Strahlen, den außerordentlichen und den ordentlichen zu zerlegen.

Diese Erscheinung beobachtet man am besten am Kalkspat in nachfolgender Weise: Man läßt auf einen klaren Kalkspatkristall,

Fig. 107.



welchen man in einem verdunkelten Zimmer aufstellt, durch eine kleine Oeffnung im Fensterladen mittels eines Heliostatenspiegels einen Sonnenstrahl auffallen und bläst vor und hinter den Kristall Tabaksdampf. Da der Kristall im Innern nie ganz durchsichtig ist, so kann man den Gang des Lichtstrahles innerhalb und außerhalb des Kristalles genau beobachten und sieht nun die durch Fig. 107 veranschaulichte Erscheinung. — Der Strahl *A* zerlegt sich im Innern des Kristalles in den stärker gebrochenen ordentlichen Strahl *a* und den schwächer gebrochenen außerordentlichen *a*₁. Untersucht man die austretenden Strahlen *a* und *a*₁, so findet sich, daß beide polarisiert sind, und zwar stehen ihre Polarisationssebenen senkrecht aufeinander.

Aehnliche Erscheinungen zeigen sich bei anderen Kristallen. Der Turmalin z. B. zerlegt gleichfalls einen durch ihn gehenden Lichtstrahl in zwei; zugleich aber wird der ordentliche Strahl vollständig absorbiert und nur der außerordentliche hindurchgelassen. — Es wurden daher Turmalinplatten zu Polarisationszwecken benützt (Turmalinzange). Indessen erwies sich der Turmalin seiner starken Färbung wegen für viele Zwecke als ungeeignet. Viel zweckmäßiger mußte die Benützung von Kalkspatkristallen sein, sobald es gelang, einen der beiden polarisierten Lichtstrahlen zu entfernen. — Dieses Problem wurde von *Nicol* gelöst.

Fig. 108.

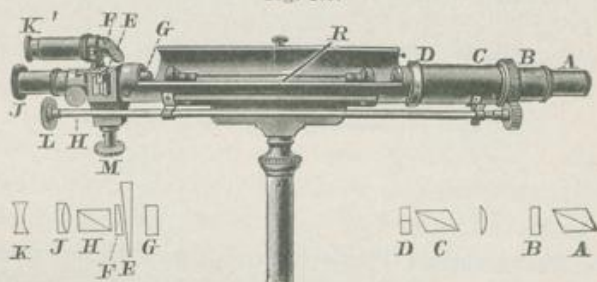


Nicolsches Prisma. — Nicol schnitt einen Kalkspatkristall *ABCD* in der Richtung *BC* durch und kittete beide Schnittflächen mit Kanadabalsam wieder zusammen. Die Richtung der Schnittfläche hatte er so gewählt, daß der ordentliche Strahl *FG* durch Reflexion an der Kanadabalsamschicht nach *GH* abgelenkt und so beseitigt wird, während der außerordentliche Strahl *FKL* fast ungebrochen nach *LM* hindurchgeht. Diese sinnreiche Einrichtung wurde ihrem Erfinder zu Ehren „Nicolsches Prisma“ genannt. — Diese Instrumente sind nicht bloß bequeme Mittel, polarisiertes Licht zu

erzeugen, sondern auch sehr geeignet, polarisiertes Licht von nichtpolarisiertem zu unterscheiden.

Eine Reihe von festen Körpern, namentlich Kristallen, z. B. Bergkristall, Gips, Weinsäure, weinsaure Salze und andere, ebenso manche Flüssigkeiten und Lösungen, z. B. viele ätherische Oele, Zuckerlösungen, Dextrinlösung, haben die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken oder zu drehen. — Die Drehung kann entweder nach rechts oder nach links erfolgen. — Da die Art und die Intensität der Ablenkung für die meisten Körper charakteristisch ist, so ergibt sich daraus, daß man durch Bestimmung dieser Ablenkung viele Körper nach ihrer Art und Quantität bestimmen kann. — Praktisch kommt namentlich die Bestimmung von zuckerhaltenden Flüssigkeiten in Betracht. Für diese hat man Apparate konstruiert, welche den Zuckergehalt einer Flüssigkeit direkt

Fig. 109.



in Prozenten abzulesen gestatten und Saccharimeter genannt werden. — Das gebräuchlichste ist das Saccharimeter von Soleil.

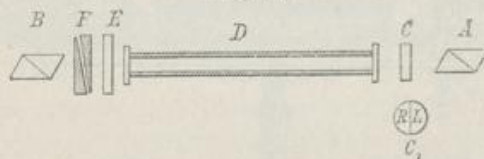
Die zu untersuchende, möglichst farblose, vollkommen klare Flüssigkeit ist in dem durch Glasplatten beiderseitig geschlossenen Glasrohr *R* enthalten. — *A*, *B* und *C* stellen den Polarisator dar, d. h. die Vorrichtungen (Nicol'sche Prismen), durch welche das bei *A* eintretende Licht polarisiert wird. Das polarisierte Licht geht alsdann durch die in Rohr *R* enthaltene Flüssigkeit, passiert dann den Rotationskompensator *G*, ein System von Quarzplatten, geht dann durch das Nicol'sche Prisma (den Analysator) *H* und schließlich durch das Fernrohr *J*. — *K F* ist ein kleines Fernrohr mit Spiegel zum Ablesen des Nonius *E*. — *M* ist der Antrieb, um die Drehung der Polarisationsebene festzustellen, *L* eine Reguliervorrichtung, um den Apparat auf die empfindliche Uebergangsfarbe einzustellen.

Etwas deutlicher ist die innere Einrichtung eines Saccharimeters aus nachfolgender Fig. 110 zu ersehen.

A ist ein Nicol'sches Prisma, der Polarisator, welcher bestimmt ist, das ihn passierende Licht zu polarisieren. *B* ist gleichfalls ein Nicol'sches Prisma, der Analysator. — Stellt man beide Prismen so zueinander ein, daß ihre Polarisationsebenen senkrecht aufeinander stehen, so würde

das Gesichtsfeld vollständig dunkel erscheinen. — Nun ist aber bei *C* eine Quarzplatte eingeschoben, welche, wie in *C*₁ veranschaulicht ist, aus zwei halbkreisförmigen rechts und links drehenden Quarzplatten besteht. Diese bewirken durch Interferenz, daß bei gekreuzten Nicols das Gesichtsfeld nicht dunkel, sondern in der sog. Uebergangsfarbe (rot) gefärbt erscheint. — Schaltet man nun in den Apparat eine drehende Flüssigkeit, in das Rohr *D* eingefüllt, ein, so gibt sich das geringste Drehungsvermögen derselben durch eine veränderte Färbung zu erkennen, indem die eine Hälfte des Gesichtsfeldes in Rot, die andere in Blau (oder Grün) übergeht. Man könnte nun die Uebergangsfarbe durch Drehung des Analysators *B* wiederherstellen. — Indessen besitzen diese Apparate hiezu eine andere Vorrichtung in *F* und *E*. Es ist nämlich *E* eine Platte von rechtsdrehendem Quarz, *F* dagegen sind zwei keilförmige Platten von linksdrehendem Quarz, welche mit den entgegengesetzten Kanten aneinander liegend zu-

Fig. 110.



sammen eine linksdrehende Platte bilden, deren Dicke veränderlich ist, je nachdem man die beiden Keile mehr oder weniger übereinander schiebt. — Sind *E* und *F* gleich dick, so heben sie sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Ist nun eine drehende Flüssigkeit in den Apparat eingeschaltet, so wird die Uebergangsfarbe durch Verstellung der Platten *F* wiederhergestellt. Diese Verschiebung wird durch eine Mikrometerschraube bewirkt und durch eine am Apparate angebrachte Skala, welche bei diesen Apparaten den Prozentgehalt an Zucker direkt abzulesen gestattet, den Nonius, gemessen. — Neuerdings sind die sog. Halbschattenapparate an Stelle der Farbenapparate getreten. Ihre Einrichtung weicht von dem beschriebenen Farbenapparate nur so weit ab, als das aus zwei Kreishälften bestehende Gesichtsfeld gleich hell beleuchtet ist, wenn der Apparat auf dem Nullpunkte steht. Wird die Ebene des polarisierten Lichtes abgelenkt, so gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die eine Hälfte des Gesichtsfeldes hell, die andere dunkel ist. Man findet den Betrag der Drehung, wenn man den Apparat so einstellt, daß beide Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleich beleuchtet sind und den Nonius abliest.

Diese Saccharimeter sind nur für Zuckerlösungen eingerichtet. — Bei den für allgemeine Zwecke eingerichteten Polarisationsapparaten wird die Drehung in Graden angegeben, aus denen sich dann durch Rechnung und durch beigegebene Tabellen der Gehalt gleichfalls bestimmen läßt.

15. Apparate zur Maßanalyse

siehe Seite 521.

16. Telephon und Telegraph.

1. Telephon. Unter „Telephonie“ im allgemeinen versteht man die Uebermittlung von Tönen (Tönen, aber nicht Sprachlauten) nach mehr oder weniger entfernten Orten auf elektrischem Wege; der hiezu benützte Apparat heißt „Telephon“. Ein Apparat, welcher im stande ist, Sprachlaute zu übermitteln, heißt Fernsprecher. Nicht jedes Telephon kann Sprachlaute übermitteln, aber ein Fernsprecher ist im stande, Töne jeder Art zu überbringen.

Ein Ton wird in seiner Eigenart völlig wiedergegeben, wenn die Höhe (Anzahl der in einer Zeiteinheit gemachten Schwingungen), Fülle (bedingt durch die Weite — Amplitude — der Wellen) und die Klangfarbe (bedingt durch die Form der Wellen) die nämlichen sind. Dieses Problem zu lösen ist nunmehr gelungen.

Das erste Telephon bzw. der erste Fernsprecher wurde 1861 bis 1863 von dem Oberlehrer Philipp Reis in Friedrichsdorf bei Homburg v. d. H. konstruiert, doch erst in der von James Bell 1877 konstruierten Form war das Telephon zu einer solchen Vollkommenheit gelangt, daß es in den Dienst des Verkehrswesens ganz allgemein eingestellt werden konnte.

Telephon von Bell.

Um die Einrichtung des Telephons zu verstehen, muß man sich dasselbe zunächst in seiner einfachsten Form vorstellen und jeder Zutat entkleiden. Man muß insbesondere die Vorstellung aufgeben, es gehöre zu einer Telephoneinrichtung unbedingt eine elektrische Batterie; das ist keineswegs der Fall.

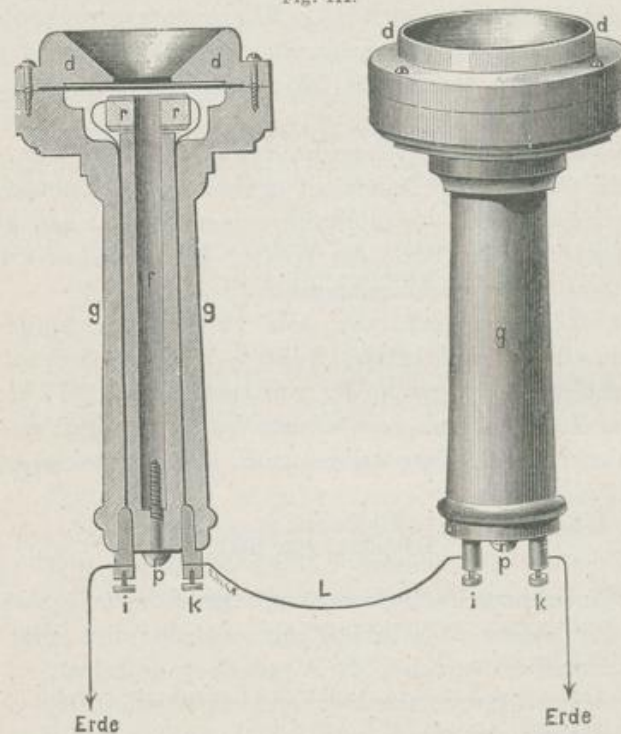
In nebenstehender Fig. 111 sind zwei Telephone gezeichnet, das eine im Durchschnitt, das andere in der Ansicht; beide stehen durch die Leitung L miteinander in leitender Verbindung, die Rückleitung wird durch die Erde vermittelt.

In dem im Durchschnitt gezeichneten Telephon ist f ein Stabmagnet, welcher an seinem oberen Ende mit einer Rolle isolierten Kupferdrahtes r umgeben ist, dessen Enden in die Klemmschrauben i und k hinablaufen. Die letzteren dienen dazu, das Telephon in die Leitung L und in die Rückleitung zur Erde einzuschalten. gg ist das hölzerne Gehäuse, welches den Stabmagneten f mit der Drahtrolle r umgibt. Vor dem oberen Ende des Stabmagneten f (unterhalb von d) liegt eine dünne Eisenplatte (die sog. Membran), welche durch den hölzernen Deckel d mit trichter-

förmigem Ausschnitt festgeklemmt wird. Der Stabmagnet *f* wird durch die Schraube *p* festgehalten.

Dadurch, daß die aus Eisen bestehende Membran dem Stabmagneten gegenübersteht, wird sie selbst dauernd magnetisch. Spricht man nun in die durch *d* gebildete trichterförmige Oeffnung des Telephons hinein, so wird die Membran in Schwingungen versetzt. Durch das Auf- und Abschwingen der Membran vor dem Stabmagneten *f* aber wird der magnetische Zustand desselben geändert. Diese Aenderungen erzeugen ihrer-

Fig. 111.



seits in der umgebenden Drahtrolle *r* einen Induktionsstrom, welcher durch die Leitung *L* in das zweite Telephon übergeleitet wird. In dem zweiten Telephon erregt nun der um den Stabmagneten kreisende Induktionsstrom in dem Stabmagneten die nämlichen magnetischen Aenderungen, welchen der Stabmagnet in dem ersten Telephon unterworfen ist. Hierdurch wird die in dem zweiten Telephon befindliche Membran in Schwingungen versetzt und erzeugt die nämlichen Schallwellen, welche als gesprochene Worte die erste Membran getroffen hatten. Die in das erste Telephon gesprochenen Töne oder Worte werden unserem Ohre vernehmlich, wenn wir das zweite Telephon dem Ohre nähern.

Eine Batterie ist für das Telephon als solches, wie man sieht, nicht nötig, sie wird allerdings an den meisten Apparaten angebracht zur Aus-

lösung eines Klingesignals, welches anzeigen soll, daß jemand am Telephon ist und sprechen will.

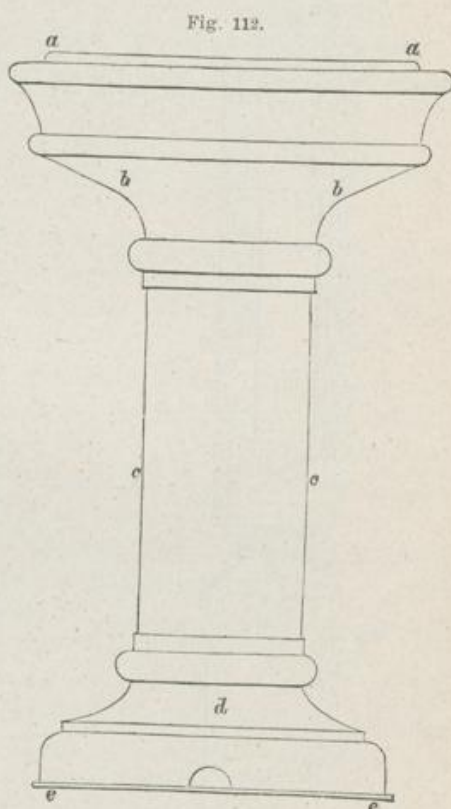
Das Siemenssche Telephon,

welches von der Reichstelegraphenverwaltung eingeführt ist, stellt eine Verbesserung des Bellschen dar. Seine Einrichtung ist folgende: In der durch Fig. 112 veranschaulichten Hülse aus Holz ist der durch Fig. 113 im Durchschnitt dargestellte Apparat untergebracht. *gg* ist ein Messinghaken, an welchem das Telephon aufgehängt werden kann, *ee* ist eine Messingplatte, auf welcher durch die Schraube *q* der Hufeisenmagnet *mm* befestigt ist. Auf letzterem sind die beiden Polschuhe *ss* durch Schrauben befestigt und auf den Schuhen und mit ihnen fest verbunden sitzen die mit isoliertem Kupferdraht umwickelten Eisenstücke *uu*.

Die Enden *rr* der isolierten Leitung, welche die Eisenstücke *uu* umläuft, werden an den Holzbrettchen *h* entlang nach den Klemmschrauben *i* geführt, von welchen aus die Leitungsschnüre austreten.

Diese Vorrichtung steckt in dem Gehäuse Fig. 112. Die Röhre *cc* ist oberhalb des Aufsatzes *bb* durch eine dünne Eisenplatte (die Membran) geschlossen, welche nur wenig über den Polen *uu* des Hufeisenmagnetes steht und durch das konische Mundstück *aa* festgehalten wird.

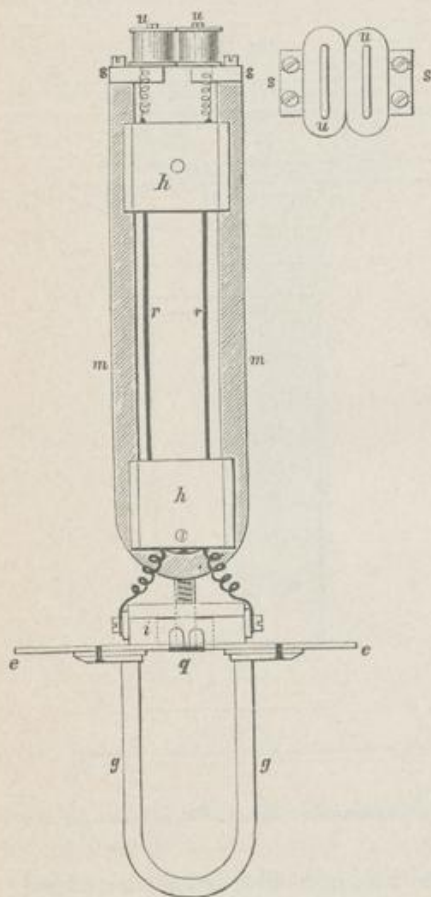
Spricht man nun in ein solches Telephon, welches mit einem zweiten in leitender Verbindung steht, hinein, so verlaufen die elektrischen Erscheinungen ganz ebenso wie beim Bellschen Telephon, d. h. die Membran wird von dem Hufeisenmagneten dauernd im magnetischen Zustande erhalten. Durch in das Mundstück gesprochene Worte wird sie in Schwingungen versetzt und verändert dadurch den magnetischen Zustand des Hufeisenmagneten. Hierdurch entsteht in der isolierten Leitung *rr* ein Induktionsstrom, welcher um *uu* im zweiten Telephon die nämlichen



magnetischen Aenderungen hervorbringt und dort die Membran zu den gleichen Schwingungen veranlaßt.

Die bei den meisten heute im Gebrauche befindlichen Telephonen angeschlossene Batterie (aus Leclanchéelementen) hat allerdings in erster

Fig. 113.



Linie die Aufgabe, den Weckruf erschallen zu lassen, gleichzeitig aber hat sie noch eine andere Bedeutung. Wer einmal telephonisch gesprochen hat, weiß, daß für gewöhnlich das Telephon an einem Haken aufgehängt ist und diesen Haken durch sein Gewicht niederdrückt. In dieser Lage kreist der von der Batterie erzeugte Strom lediglich in dem Alarmapparat, wenn der zum Geben des Klingelsignales angebrachte Tastapparat in Bewegung gesetzt wird. Nimmt man das Telephon von dem Haken, so wird der letztere durch eine Feder emporgezogen. Nunmehr ist die Leitung in dem Alarmapparat unterbrochen, dafür aber kreist der Strom in den Telephonen selbst um *f* in Fig. 111 und *u* in Fig. 113. Es ist klar, daß unter diesen Umständen der Magnetismus von *f* und *u* verstärkt werden wird. Dadurch wächst natürlich auch der Magnetismus der Membranen. Das hat zur Folge, daß die in Schwingungen versetzte Membran kräftigere Induktionsströme erzeugen wird, welche die Membran im zweiten Telephon selbstverständlich auch in kräftigere Schwingungen versetzt, so daß das Gesprochene deutlicher wiedergegeben wird.

Als Material für die Telephonleitungen hat sich besonders der Bronzedraht bewährt, welcher die Uebermittlung von gesprochenen Worten auf Entfernungen von 400—500 km ermöglicht. Die Erläuterung der Mikrophone, welche Telephone von größter Vollkommenheit darstellen,

insofern als sie das Gesprochene auf große Entfernungen sehr deutlich und getreu wiedergeben, muß hier als zu weit gehend ausgeschlossen werden.

2. Telegraph. Unter „Telegraph“ im allgemeinen versteht man jede Vorrichtung, welche den Austausch von Nachrichten zwischen zwei entfernt gelegenen Orten gestattet ($\tau\eta\lambda\epsilon$ in die Ferne und $\gamma\rho\acute{\alpha}\varphi\omega$ schreibe). Optische Telegraphen (Feuerzeichen) waren seit dem Altertum bis zu Anfang dieses Jahrhunderts (Napoleons Zeigertelegraph) im Gebrauche.

Neuerdings sind unter „Telegraphen“ Vorrichtungen zu verstehen, welche die Uebermittlung von Schriftzeichen auf elektrischem Wege ermöglichen („Fernschreiber“). — Als die Erfinder der elektrischen Telegraphie sind Gauß und Weber anzusehen, welche 1833 eine telegraphische Verständigung zwischen der Sternwarte und dem physikalischen Kabinett zu Göttingen herstellten.

Der der elektrischen Telegraphie zu Grunde liegende Gedanke ist die praktische Verwertung der auf S. 595 angegebenen Tatsache, daß gewöhnliches „Eisen so lange zu einem Magneten wird, als es von einem elektrischen Strome umkreist wird“.

Hat man also eine Leitung zwischen Leipzig und Berlin, so können sich beide Orte untereinander verständigen, wenn 1. durch diese Leitung ein elektrischer Strom kreist, 2. dieser Strom z. B. in Leipzig ein Stück gewöhnliches Eisen umkreist, 3. in Berlin z. B. die Möglichkeit gegeben ist, den Strom in der Leitung beliebig zu unterbrechen.

Nur solange der Strom in der Leitung kreist, wird das Eisen in Leipzig magnetisch; unterbricht Berlin die Zuführung von Strom, so wird das Eisen in Leipzig wieder unmagnetisch. —

Mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, ist es nicht schwer, die Einrichtung eines Telegraphenapparates zu verstehen. In Fig. 114 ist die telegraphische Verständigung zwischen Berlin und Leipzig veranschaulicht, und zwar gibt Station Berlin soeben ein Telegramm nach Leipzig auf.

Der elektrische Strom wird durch das in Berlin aufgestellte Zinkkohleelement B erzeugt. Er geht in der Richtung der Pfeile vom Zink zur Kohle, sodann infolge der Erdleitung von der in den Erdboden versenkten Metallplatte Pl zu der gleichfalls in die Erde versenkten Metallplatte Pl_1 nach Leipzig. Hier durchfließt er die aus isoliertem Leitungsdrahte gebildete Rolle E , geht von dieser durch die Luftleitung (Leipzig-Berlin) L , alsdann durch den Schlüssel D wieder nach dem in Berlin aufgestellten Element zurück.

Zu Leipzig befindet sich im Innern der aus isoliertem Leitungsdraht gebildeten Rolle E ein weicher Eisenkern Z . — Solange in Berlin der Knopf K des Schlüssels D herabgedrückt ist, kreist der elektrische Strom

in der vorhin angegebenen Richtung und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird magnetisch (ein Elektromagnet). Wird dagegen der Knopf *K* in Berlin

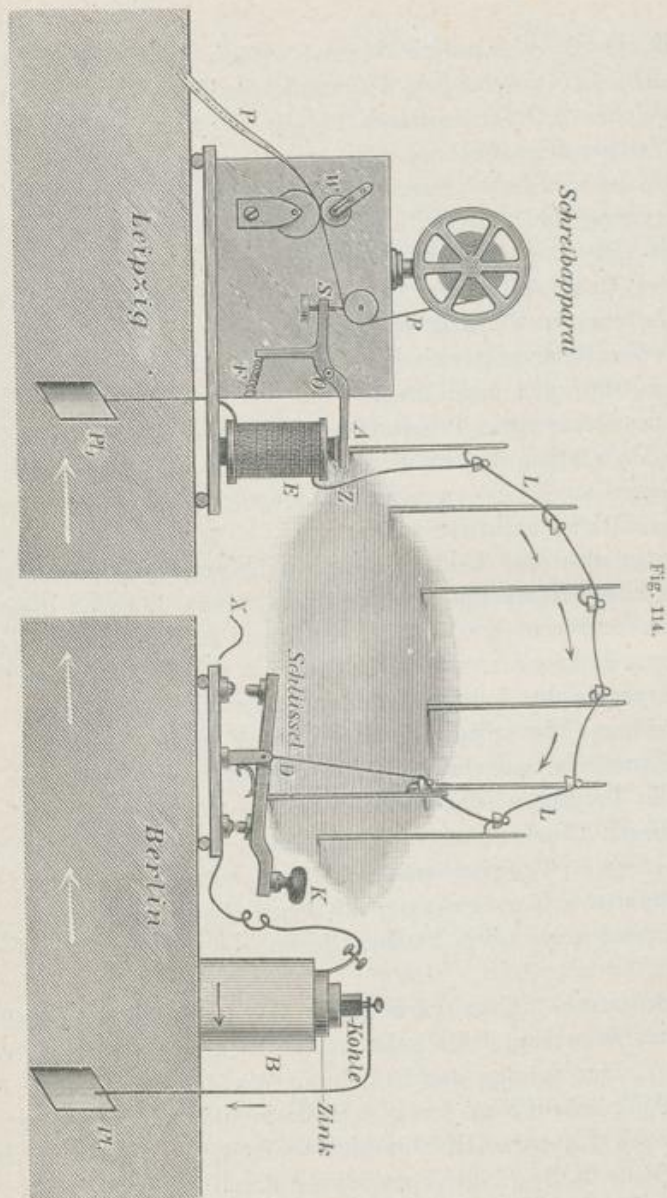


Fig. 114.

gehoben, so ist die Stromleitung unterbrochen, und der Eisenkern *Z* in Leipzig wird wieder unmagnetisch.

Es gelingt mithin durch Herabdrücken oder Heben des Knopfes *K* in Berlin den Eisenkern *Z* in Leipzig nach Belieben (und für beliebige

Zeit) in einen (Elektro-)Magneten, bezw. in gewöhnliches unmagnetisches Eisen zu verwandeln.

Die so geschaffenen Aenderungen in dem Zustande des Eisenkernes *Z* werden nun in verschiedenen Apparaten in verschiedener Weise zur Hervorbringung von Schriftzeichen benützt.

Fig. 114 stellt einen Morseapparat dar. Oberhalb des Eisenkernes *Z* befindet sich ein in *O* beweglicher Stahlanker *A* (in der Regel ist dieser aus Messing gearbeitet und bei *A* mit einer Stahlplatte belegt). — Wenn der Apparat in Ruhe ist, so wird dieser Anker *A* durch die Feder *F* in solcher Stellung gehalten, daß der Arm *A* nach oben gezogen wird, während der den Schreibstift *S* enthaltende Arm nach unten gezogen wird.

Drückt jedoch Station Berlin den Knopf *K* nieder, so kreist in der Leitung der Strom, der Eisenkern *Z* wird magnetisch und zieht nun den Anker *A* nach unten an. Dadurch geht der Schreibstift *S* in die Höhe und drückt gegen den Papierstreifen *P*, welcher von dem Schreibapparat durch die Rollen *W* abgewickelt wird. Dauert der Druck des Stiftes *S* gegen den Papierstreifen *P* nur eine kurze Zeit, so entsteht ein Punkt, dauert er längere Zeit, so entsteht, da der Papierstreifen durch ein Uhrwerk an dem Stifte vorbeigeführt wird, eine Linie. Sobald Berlin durch Emporheben des Knopfes *K* den Strom unterbricht, wird *Z* unmagnetisch und die Feder *F* zieht wieder den Schreibstift nach unten, den Anker *A* nach oben. Der Papierstreifen bleibt jetzt unbeschrieben. Station Berlin hat es in der Hand, auf dem Papierstreifen in Leipzig Punkte oder Striche hervorzubringen, je nachdem sie den Knopf *K* kürzere oder längere Zeit herabdrückt.

Aus den so hervorgebrachten Punkten und Strichen setzt sich das Morsealphabet zusammen.

<i>a</i> . —	<i>c</i> — . — .	<i>e</i> .	<i>g</i> — — .
<i>b</i> — . . .	<i>d</i> — . .	<i>f</i> . . — .	<i>h</i>
<i>i</i> . .	<i>k</i> — . —	<i>l</i> . — . .	<i>m</i> — —
<i>n</i> — .	<i>o</i> — — —	<i>p</i> . — — .	<i>q</i> — — . —
<i>r</i> . — .	<i>s</i> . . .	<i>t</i> —	<i>u</i> . . —
<i>v</i> . . . —	<i>w</i> . — —	<i>x</i> — . . —	<i>y</i> — . — —
	<i>z</i> — — . .		

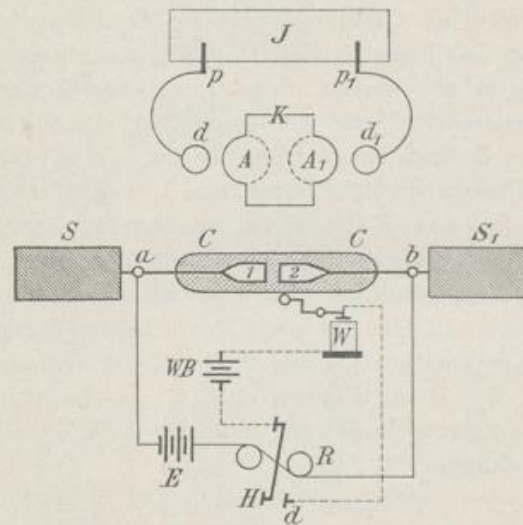
Bei dem Typendruckapparat von Hughes setzt der Elektromagnet ein Typenrad in Bewegung, welches gewöhnliche Schriftzeichen auf den Papierstreifen aufdrückt. Die Vorrichtung auf der Aufgabestation, welche dem Schlüssel *D* entspricht, hat die Form einer Klaviatur.

Gegenwärtig ist es sogar möglich, Originalschriftzeichen (z. B. handschriftliche Unterschriften), sowie Zeichnungen telegraphisch zu übermitteln.

Telegraphie ohne Draht.

Auf S. 600 ist angegeben worden, daß die Elektrizität im Raume sich in Form von Wellen (*Hertz'sche* Elektrizitätswellen) fortpflanzt, welche sich ebenso wie die Lichtwellen geradlinig verbreiten; d. h., läßt man an irgend einem Punkte im Raume einen elektrischen Funken überspringen, so breiten sich von diesem Punkte elektrische Wellen aus, die sich in gleicher Weise geradlinig fortpflanzen wie die Lichtwellen. Auf dem Umstande, daß man in der Lage ist, die elektrischen Wellen, die von Station *A* ausgehen, auf Station *B* aufzufangen und nachzuweisen, beruht die Telegraphie ohne Draht.

Fig. 115.



(Nach Grätz, Kurzer Abriss der Elektrizität.)

Die Fig. 115 stellt in ihrem oberen Teile die Gebestation, in ihrem unteren Teile die Empfangstation dar. Beide kann man sich kilometerweit voneinander entfernt denken. In der Gebestation ist *J* ein kräftiger Induktionsapparat, welcher durch einen Akkumulator gespeist wird. Die Pole des Induktionsapparates *p* und *p*₁ stehen mit zwei kleinen hohlen Metallkugeln *d* und *d*₁ in Verbindung. Zwischen diesen stehen, mit den benachbarten Hälften in einen mit flüssigem Paraffin gefüllten Kasten *K*, welcher vorn ein Fensterchen hat, eingebaut, zwei größere hohle Metallkugeln *A* und *A*₁. Wird der Induktionsapparat in Tätigkeit gesetzt, so springen zwischen den beiden großen Kugeln Funken über. Diese pflanzen sich im Weltäther fort und gelangen zur Empfangstation. Der ganze Gebeapparat heißt

Righi-Sender.

In der Empfangstation ist das wichtigste Organ der Kohärer (Koherer) *C*. Dies ist ein kleines Glasröhrchen (etwa dreimal so groß wie in der Zeichnung). In das Glasröhrchen führen die zwei Pole *1* und *2*. Der Raum zwischen den beiden Polen ist mit feinem Metallpulver (Nickelfeile) gefüllt. (*S* und *S*₁ sind Metallscheiben, welche die Empfindlichkeit des Kohärens zu regulieren bestimmt sind.)

Dieser Kohärer befindet sich in einem Stromkreis, welcher gebildet ist aus dem Element E und dem Relais R , d. h. einem Elektromagneten mit seinem Anker H . Solange elektrische Wellen den Kohärer nicht treffen, bietet das lose Metallpulver einen so großen Widerstand, daß der Stromkreis unterbrochen ist. — Treffen den Kohärer jedoch elektrische Wellen, so wird (wahrscheinlich weil die Nickelspäne magnetisch werden) der Widerstand sehr gering, und es kreist jetzt in dem Stromkreise ein elektrischer Strom. Nunmehr wird der Elektromagnet bei R magnetisch und zieht seinen Anker H nach d hin an. Dadurch wird ein zweiter sog. Lokalstromkreis (Relais) geschlossen, welcher von d nach H , der Lokalbatterie WB und über den Morseschreibapparat W wieder nach d zurückgeht und hier mit punktirter Linie gezeichnet ist.

Der Schreibapparat W ist schließlich auch nichts anderes als ein Elektromagnet. Wird auf der Gebestation ein Funken gegeben, so wird auf der Empfangsstation zunächst der äußere (mit soliden Linien gezeichnete) Stromkreis, dann der innere (mit punktierten Linien gezeichnete) Stromkreis geschlossen. Der Elektromagnet des Morseschreibapparates zieht seinen Anker an und dieser erzeugt auf einem an ihm vorbeigeführten Papierstreifen Zeichen.

Ist aber der Kohärer durch das Auftreffen von elektrischen Wellen einmal leitend (magnetisch) geworden, so kehrt er von selbst nicht mehr in den nichtleitenden Zustand zurück. Wird er dagegen leise erschüttert, so geraten die vorher magnetisch gerichteten (s. S. 602) Metallteilchen wieder durcheinander, der Kohärer kommt wieder auf seinen früheren hohen Widerstand zurück, und der Strom ist wiederum unterbrochen.

Es ist nun das Verdienst *Marconis*, diese Erschütterung des Kohärsers selbsttätig ausgeführt zu haben. An dem Anker des Elektromagneten im Morseschreibapparat ist nämlich ein kleiner Klöppel angebracht, welcher beim Anziehen des Ankers sanft gegen den Kohärer schlägt. Dadurch wird der nicht leitende Zustand wieder hergestellt, und der Apparat ist zum Empfang einer neuen elektrischen Welle vorbereitet.

So kann man von Station A nach Station B mittels eines gewöhnlichen Morseschlüssels Zeichen geben. Ein kurzes Ueberspringen eines Funkens läßt in B einen Punkt, eine längere Hintereinanderfolge von Funken einen Strich entstehen.

Zweckmäßig ist es, wenn die elektrischen Funken von möglichster Höhe aus gegeben werden, ebenso wenn sich der Empfangsapparat in möglichster Höhe befindet, damit die elektrischen Wellen möglichst wenig Widerstand finden. Bis jetzt ist es gelungen, auf Entfernungen von etwa 300 km sich zu verständigen.

