CHEMIE

DER

KOHLENSTOFF-VERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen wird auch organische Chemie genannt, weil alle aus dem Thierreiche und Pflanzenreiche abstammenden Stoffe Kohlenstoff enthalten, und dieselben die Hauptquelle sind, um andere Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Man betrachtet dieselben für sich gesondert, weil ihre Anzahl eine ausserordentlich grosse ist, und dieselben häufig eine viel verwickeltere Constitution besitzen, als die einfacheren Verbindungen des Mineralreiches; und nicht etwa weil, wie man früher annahm, die Entstehung der organischen Verbindungen nach anderen Gesetzen stattfände, als die der unorganischen Körper. Gewisse organische Substanzen unterscheiden sich allerdings wesentlich durch ihre Structur von allen anderen Verbindungen; man nennt dieselben organisirt. Die einfache Zelle, der Keim der lebenden Organismen zeigt diese organisirte Structur, welche immer ein Product des lebenden Thier- und Pflanzenkörpers ist und nicht künstlich aus den Elementen aufgebaut werden kann; krystallisirte oder flüssige organische Verbindungen sind dagegen schon in so grosser Anzahl im Laboratorium durch Synthese dargestellt worden, dass es keinem Zweifel unterliegt, dass alle derselben sich künstlich erzeugen lassen. Die Kohlenstoffverbindungen zeigen mehrere

Vergleiche S. 2.

$CNK + O = CNKO$.

$(CNKO)_2 + S(NH_4)O_4 = SK_2O_4 +$
$(CN(NH_3)O)_2$.

Durch Einwirkung von CN_2H_4O.

C_4H_4 Dies scheint in diese Reihe
C_6H_6 Benzol

$CN(CNH_4)O$ entspricht H_4 mit NH_3 O_2.
CNN_2H_4 Oxalid scheint Substanz einer
Zwischenstoff.
Alle Abkömmlinge müssen eine
Wahrheit in ganz Anzahl Verbindungen
einfinden haben.

Eigenthümlichkeiten; vor Allem zeichnen sie sich durch ihre ausserordentliche Anzahl aus, welche grösser ist als die der Verbindungen aller anderen Elemente zusammen, und dieselbe wird täglich durch neu entdeckte vermehrt; ferner enthalten die meisten, namentlich alle natürlich vorkommenden neben Kohlenstoff nur ein oder mehrere der folgenden Elemente: Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und dabei ist die Zahl der in einem Molecül enthaltenen Atome häufig eine sehr grosse; so enthält Zucker 45 und Stearin 173 Atome.

Der Grund hiervon liegt darin, dass die Kohlenstoffatome die Eigenschaft, sich mit sich selbst zu verbinden, in einem viel höheren Grade besitzen, als die irgend eines anderen Elementes, und Gruppen bilden, welche sich wie ein chemisches Ganze verhalten.

Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element; die einfachste Verbindung desselben ist das Sumpfgas, CH_4. Die vier darin enthaltenen Wasserstoffatome können durch andere Elemente ersetzt werden; durch Substitution des einwerthigen Chlors für Wasserstoff erhält man die folgenden Substitutionsproducte:

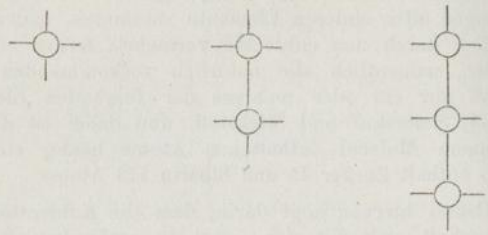
$$CH_4,\ CH_3Cl,\ CH_2Cl_2,\ CH_3Cl_3,\ CCl_4.$$

Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms können aber auch durch zweiwerthige Elemente gesättigt werden, wie im Kohlendioxid, CO_2, oder Schwefelkohlenstoff, CS_2, oder durch ein dreiwerthiges und ein einwerthiges, wie in der Blausäure, CNH, u. s. w.

Verbinden sich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome mit einander, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine des zweiten sättigt und eine aus 2 Atomen bestehende Gruppe bildet, in welcher noch sechs Verbindungseinheiten frei sind, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_2H_6, bilden, von dem sich wie vom Sumpfgas eine Reihe von Verbindungen ableitet, welche alle die sechswerthige Gruppe C_2 enthalten. Vereinigen sich auf dieselbe Weise drei Kohlenstoffatome, so sättigen sich von den darin enthaltenen Verbindungseinheiten vier gegenseitig, und die acht übrigen geben mit Wasserstoff gesättigt die Verbindung C_3H_8.

Die folgende graphische Darstellung dieser Atomgruppen wird die Weise ihrer Bildung noch deutlicher machen:

C vierwerthig C_2 sechswerthig C_3 achtwerthig



Treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so bleiben 10 Verbindungseinheiten frei, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_4H_{10}, geben u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vom vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2, und in der That kann man, vom untersten Glied anfangend, durch Hinzufügung von CH_2 diese homologe Reihe synthetisch aufbauen, und da sich das unterste Glied aus seinen Elementen zusammensetzen lässt, kann man kohlenstoffreiche organische Körper künstlich im Laboratorium darstellen.

Kohlenstoffhaltige Radicale.

In einem jeden Kohlenwasserstoff lassen sich ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale vertreten, und ein jeder derselben bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Als einfachsten Fall haben wir hier, dass 1 Atom Wasserstoff ersetzt wird; alle so erhaltenen Verbindungen enthalten eine gemeinschaftliche Atomgruppe oder ein Radical, welches 1 Atom Wasserstoff weniger enthält als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, welchen man daher als die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals betrachten kann, oder als ein Molecül Wasserstoff, in welchen 1 Atom durch eine einwerthige Gruppe ersetzt ist, z. B.:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Wasserstoff $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$ Methylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}$ Propylwasserstoff.

Tritt Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, so erhält man:

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$ Methylchlorid $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Aethylchlorid

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\Cl\end{matrix}\right\}$ Propylchlorid.

Statt Chlor kann man auch die Gruppe HO, das Hydroxyl, einführen und erhält so eine Reihe wichtiger Verbindungen, welche Alkohole genannt werden, und welche man als Wasser auffassen kann, in welchem Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt ist:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ Propylalkohol.

Dadurch, dass andere Elemente oder einwerthige Radicale Wasserstoff vertreten, erhält man eine grosse Reihe von Verbindungen, welche gewisse allgemeine Eigenschaften besitzen, die dadurch bedingt sind, dass sie dasselbe gemeinschaftliche Radical enthalten.

Werden einem der gesättigten Kohlenwasserstoffe 2 Atome Wasserstoff entzogen, so erhält man eine Atomgruppe, welche sich wie ein zweiwerthiges Radical verhält, von welchem sich wiederum eine grosse Anzahl von Verbindungen ableitet:

$\overset{II}{C_2}H_4$ Aethylen $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Aethylenchlorid $C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Aethylenalkohol

$\overset{II}{C_3}H_6$ Propylen $C_3H_6\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Propylenchlorid $C_3H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Propylenalkohol.

In anderen organischen Verbindungen hat man drei- und mehrwerthige Radicale aufzunehmen; das Glyceryl, $\overset{III}{C_3}H_5$, enthält 3 Atome Wasserstoff weniger als der Propylwasserstoff und ist daher ein dreiwerthiges Radical, welches in den folgenden Verbindungen enthalten ist:

$C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Trichlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Glycerylalkohol oder Glycerin.

Die kohlenstoffhaltigen Radicale sind ebensowenig wie die unorganischen Radicale enger geschlossene, unveränderliche

Atomgruppen, sondern dieselben können mannigfache Veränderungen erleiden. Bei vielen derselben bleibt die Kohlenstoffgruppe unangegriffen, aber aus einem einwerthigen Radicale wird ein zwei- oder mehrwerthiges; so geht Aethylalkohol, eine Verbindung des einwerthigen Aethyls, durch Wasserentziehung in das zweiwerthige Aethylen über:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

In anderen Fällen geht aber die Zersetzung weiter, die Kohlenstoffgruppe selbst spaltet sich in zwei oder mehrere Bruchstücke. So zerfällt z. B. die Bernsteinsäure durch Elektrolyse in Kohlendioxid, Aethylen und Wasserstoff:

$$C_4H_6O_4 = 2\,CO_2 + C_2H_4 + H_2.$$

Wird ein essigsaures Salz mit einem Alkali erhitzt, so bildet sich Kohlendioxid und Methylwasserstoff:

$$C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4.$$

Während bei diesen Veränderungen kohlenstoffhaltige Radicale in mehrere gespalten werden, kann man umgekehrt durch Zusammenlagerung zweier kohlenstoffhaltiger Radicale Körper erhalten, welche sich wie Verbindungen eines einzigen Radicals verhalten. Man kann z. B. im Sumpfgas 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe Methyl ersetzen und erhält auf diese Weise Aethylwasserstoff; ersetzt man in diesem wiederum Wasserstoff durch Aethyl, so erhält man Butylwasserstoff, C_4H_{10}, u. s. w.

Das Chlor des Methylchlorids kann durch Cyan, CN, vertreten werden; aber diese Verbindung, $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$, verhält sich nicht mehr wie eine Methylverbindung, sondern die 2 Kohlenstoffatome sind darin gerade so aneinandergelagert wie in den Aethylverbindungen, und es lässt sich dieser Körper auch leicht in andere Aethylverbindungen überführen.

Durch solche Metamorphosen ist es möglich, aus Verbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, kohlenstoffreichere Körper künstlich aufzubauen.

Ungesättigte Verbindungen.

Durch die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist bedingt, dass 1 Atom desselben sich nicht mit mehr als vier einwerthigen Elementen oder Radicalen vereinigen kann; sind 2 Atome Kohlenstoff mit einander in Verbindung getreten, so können sich

mit dieser Gruppe nur sechs einwerthige Elemente vereinigen u. s. w. Es giebt aber Kohlenstoffverbindungen, in welchen nicht alle Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs gesättigt sind, wie Kohlenoxid, CO, Aethylen, C_2H_4, u. s. w. Solche ungesättigte Verbindungen haben die Eigenschaft, sich direct mit anderen Elementen oder Radicalen zu verbinden und eine gesättigte Verbindung zu bilden. Kohlenoxid und Aethylen vereinigen sich z. B. sehr leicht mit Chlor, wodurch $COCl_2$, Carbonylchlorid, und $C_2H_4Cl_2$, Aethylenchlorid, entstehen. Kohlendioxid, CO_2, und Aethylwasserstoff, C_2H_6, welche keine freie Verbindungseinheiten enthalten, zeigen diese Eigenschaft nicht. In jeder ungesättigten Verbindung ist die Zahl der freien Verbindungseinheiten eine gerade und hieraus sowie aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs folgt, dass die Anzahl der Atome ein- und dreiwerthiger Elemente in jeder organischen Verbindung ebenfalls eine gerade sein muss.

Kohlenstoffreichere Verbindungen.

In den bisher betrachteten Körpern waren die Kohlenstoffatome mit je einer Verbindungseinheit vereinigt. Viele organische Stoffe enthalten die Kohlenstoffatome dichter an einander gelagert oder mit mehr als einer Verbindungseinheit zusammengehalten. Das Benzol, C_6H_6, z. B. ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den vierundzwanzig Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs achtzehn sich gegenseitig gesättigt haben, und die übrigen sechs mit Wasserstoff verbunden sind.

Die Verbindungen, in welchen die Kohlenstoffatome in der zuerst angeführten einfachen Weise aneinander gelagert enthalten, bezeichnet man mit dem Namen der Fettkörper, da diese Gruppe die natürlich vorkommenden Fette und verwandte Körper in sich schliesst. Organische Körper, welche die Kohlenstoffatome ganz oder theilweise auf die Art wie im Benzol vereinigt enthalten, nennt man aromatische Substanzen.

Empirische und rationelle Formeln.

Die Formel, durch welche man eine Verbindung darstellt, drückt die Moleculargrösse derselben aus. Auf einfachste Weise geschieht dies, dass man die Atomzeichen und deren Zahl neben einander schreibt, z. B.:

C_2H_6 Aethylwasserstoff
C_2H_6O Aethylalkohol
C_2H_7N Aethylamin
$C_2H_4O_2$ Essigsäure.

Man nennt solche Formeln empirische Formeln. Bei der ausserordentlichen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen aber, bei welchen ausserdem noch so viele Fälle von Isomerie vorkommen, d. h. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, ist es nothwendig, sich neben den empirischen Formeln noch anderer zu bedienen, welche man rationelle Formeln nennt, und welche dazu dienen sollen, uns eine Vorstellung von der chemischen Natur des Körpers zu geben, und welche uns zeigen, in welcher Beziehung die Verbindung zu anderen Körpern steht. Man kann z. B. die oben angeführten Verbindungen durch folgende rationelle Formeln wiedergeben:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure.

Dieselben zeigen, dass in den drei ersten Verbindungen die gemeinschaftliche Gruppe C_2H_5 enthalten ist; dass dieselbe einwerthig ist, dass der Alkohol sich von Wasser auf die Weise ableitet, dass Wasserstoff darin durch Aethyl ersetzt ist, dass das Aethylamin eine dem Ammoniak ähnliche Constitution besitzt u. s. w. Die Formel für Essigsäure zeigt, dass dieselbe sich von Alkohol dadurch unterscheidet, dass 2 Wasserstoffatome des Aethyls durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, dass dieselbe eine einbasische Säure ist u. s. w.

Diese Formeln drücken aber nicht alle Beziehungen der Körper aus, welche sie darstellen, und daher ist man öfters genöthigt, diese rationellen Formeln noch weiter aufzulösen, um zu zeigen, wie die verschiedenen Elemente und Atomgruppen an jedes Kohlenstoffatom gelagert sind, und muss die Kohlenstoffatome deshalb in einzelne Gruppen auflösen. Die Formel für Essigsäure wird in diesem Falle:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO\,OH\end{matrix}\right. \text{ Essigsäure}$$

und dieselbe drückt aus, dass die Essigsäure zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff enthält (was durch die Klammer { angedeutet wird), dass das eine Atom mit 3 Atomen

Wasserstoff und das andere mit 1 Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs und dem einwerthigen Radical HO verbunden ist. Im Folgenden werden wir uns je nach Umständen empirischer Formeln sowohl als verschiedener rationeller bedienen; dieselben sollen nicht ausdrücken, wie die Atome zu einem Molecül wirklich zusammengelagert sind, sondern sie sollen nur ein klares Bild von dem chemischen Verhalten des betreffenden Körpers geben.

Isomerie.

Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher procentiger Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, nennt man isomer. Die Isomerie solcher Körper kann durch verschiedene Ursachen bedingt sein.

1. Isomerie im engeren Sinne. Zu den einfachsten Kohlenstoffverbindungen gehören die Kohlenwasserstoffe; sind in einem solchen die Kohlenstoffatome mit Wasserstoff gesättigt, so kann die Isomerie nur darin begründet sein, dass die Kohlenstoffatome auf verschiedene Weise an einandergelagert sind; die drei ersten Glieder haben keine Isomere:

$$CH_4 \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$$

Das 4. Glied C_4H_{10} leitet sich vom 3. dadurch ab, dass in dem letzteren 1 Atom Wasserstoff durch die Gruppe CH_3 ersetzt wird; diese Ersetzung kann nun entweder an einem Kohlenstoffatome, welches am Ende der Kette liegt, stattfinden oder an dem mittleren Kohlenstoffatome und man erhält so die Isomeren:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \qquad CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

Vom nächsten Gliede sind drei Isomere möglich:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \qquad C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

Bei den höheren Gliedern der Reihe steigt die Zahl der möglichen Isomerien sehr rasch.

Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich die anderen Kohlen-

stoffverbindungen dadurch ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind; je nachdem nun diese Ersetzung an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfindet, ergeben sich eine grosse Anzahl von Isomerien, von welchen einige einfache Fälle durch nachstehende Formeln erläutert sind:

Propyljodid	Isopropyljodid
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2J \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{cases}$

Normaler Butylalkohol	Secundärer Butylalkohol	Gährungs-Butylalkohol	Tertiärer Butylalkohol
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases}$	$\begin{cases} CH \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CH_2OH \end{cases}$	$C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$

Aethylenchlorid	Aethylidenchlorid
$\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{cases}$	$\begin{cases} CHCl_2 \\ CH_3 \end{cases}$

Bei ungesättigten Verbindungen wird die Anzahl der möglichen Isomerien noch dadurch grösser, dass Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen können.

2. Polymerie. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Moleculargewichte besitzen, nennt man polymer; so kennt man eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, welche auf je 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff enthalten:

Aethylen . . . C_2H_4
Propylen . . . C_3H_6
Butylen . . . C_4H_8
Amylen . . . C_5H_{10}
u. s. w.

Ebenfalls polymer sind:

Aldehyd . . . . C_2H_4O
Acraldehyd . . . $C_4H_8O_2$
Paraldehyd . . . $C_6H_{12}O_3$.

3. Metamerie. Körper von gleicher procentiger Zusammensetzung können dadurch entstehen, dass verschiedene Radicale durch mehrwerthige Elemente zusammengehalten werden; die hierher gehörigen Fälle sind ausserordentlich zahlreich. Als Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

Polymere Körper besitzen ein verhältnissmässig grosses chemisches Molekül.

Metamere Körper sind solche, die ihre Elemente in verschiedener Anordnung enthalten.

[illegible]

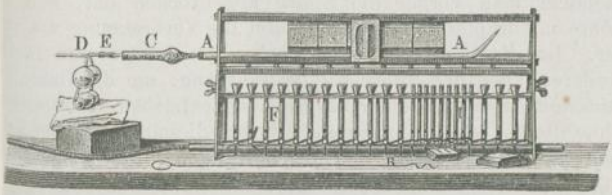
[illegible]

Propylamin	Aethylmethylamin	Trimethylamin
$N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$
Dipropyläther	Methyl-Amyläther	Aethyl-Butyläther
$O\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\right.$
Buttersäure	Methylpropionat	Aethylacetat	Propylformat
$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CHO\end{matrix}\right\}O$

Organische Elementaranalyse.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und sind brennbar; ist hinreichend Sauerstoff vorhanden, so verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Wasserstoff zu Wasser; dies ist immer der Fall, wenn ein kohlenstoffhaltiger Körper mit einem Ueberschuss von glühendem Kupferoxid zusammenkommt, und hierauf ist die Methode begründet, deren man sich bedient, um die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu ermitteln. Man benutzt zu dieser Verbrennungsanalyse 50 bis 60 Centimeter lange Röhren von schwer schmelzbarem Kaliglase, welche an einem Ende offen und am anderen zu einer feinen Spitze ausgezogen sind. Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, so füllt man erst ein Viertel der Röhre mit vollkommen trocknem, frisch geglühtem Kupferoxid, bringt dann die genau gewogene Substanz (ungefähr 0,3 Gramm) hinzu und mischt dieselbe so

Fig. 57.



innig als möglich mit dem Oxid vermittelst eines Messingdrahtes, welcher am Ende korkzieherförmig gewunden ist (Fig. 57 *B*); die Röhre wird dann mit Kupferoxid vollgefüllt und

durch einen gut schliessenden Kork mit der Röhre *C* verbunden. Dasselbe besteht aus einer Kugelröhre, welche mit Stückchen von scharf getrocknetem porösen Calciumchlorid angefüllt ist. Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in dieser Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlendioxid unabsorbirt durchgeht; dasselbe fängt man in dem Kugelapparate *D* auf, welcher concentrirte Kalilauge enthält, und welcher durch eine gut schliessende Kautschukröhre mit dem Calciumchloridrohr verbunden ist. Beide Apparate werden vorher genau gewogen.

Die Verbrennungsröhre *A* wird dann in einen langen Ofen gebracht, welcher mit Holzkohle oder Gas geheizt wird. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Röhre, und, sobald das Kupferoxid glüht, erwärmt man allmälig den Theil der Röhre, in welchem die Substanz mit dem Oxide gemischt enthalten ist, bis dieselbe nach und nach zum Glühen kommt und eine langsame Verbrennung stattfindet; das Ende derselben erkennt man daran, dass keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, sondern die Kalilauge anfängt zurückzusteigen, indem sie das Kohlendioxid absorbirt. Die Spitze der Verbrennungsröhre wird jetzt abgebrochen und vermittelst einer am Kaliapparate befestigten Kautschukröhre Luft durch die Röhre gesaugt, um alles Wasser und Kohlendioxid in die Absorptionsröhren zu bringen. Der Versuch ist nun beendet; man hat nur den Kaliapparat und die Calciumchloridröhre wieder zu wägen, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxids und Wassers zu finden, aus welchen man leicht berechnen kann, wieviel Kohlenstoff und Wasserstoff die Substanz enthielt.

Flüssigkeiten wiegt man in zugeschmolzenen Glaskugeln ab, bringt in die Röhre etwas Kupferoxid, dann das Kügelchen, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxid voll und leitet die Verbrennung wie vorher. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so bringt man in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne, um die Oxide des Stickstoffs, welche bei der Verbrennung entstehen, zu zersetzen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden dieselben von der Kalilauge absorbirt werden, und die Bestimmung des Kohlenstoffs würde zu hoch ausfallen.

Bestimmung des Stickstoffs. — Organische Körper, welche Stickstoff enthalten, geben, wenn sie mit Aetzkali oder Aetznatron erhitzt werden, allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man etwas Ei-

Durch bei 1000 [illegible]

[illegible] Bürgerschaft [illegible] Liebigkeit [illegible]
[illegible] Mitglieder [illegible] [illegible] 110
[illegible] [illegible]

Bei den [illegible] Bürgern
sind zwei Bürger zu [illegible]
[illegible] Bürgerin
[illegible] Nikolaikirchgemeinde

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

weiss oder Käse mit Aetzkali zusammen erhitzt. Um die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, glüht man eine gewogene Menge des Körpers in einer Glasröhre mit Natronkalk (einem innigen Gemische von Aetznatron und Aetzkalk) fängt das Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf und verwandelt das so gebildete Ammoniumchlorid in das unlösliche Platindoppelsalz, welches man trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile dieser Verbindung enthalten 6,27 Theile Stickstoff. Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten den Stickstoff als Oxid, und in diesem Falle ist diese Methode unbrauchbar, weil die Oxide des Stickstoffs mit Alkalien geglüht nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden. Um den Stickstoff in solchen Verbindungen zu bestimmen, erhitzt man dieselben in einer Röhre mit Quecksilberoxid und Kupferspänen und fängt die Gase, welche aus einem Gemische von Kohlendioxid und reinem Stickstoffgas bestehen, in einer graduirten weiten Glasröhre auf, das Kohlendioxid lässt man durch Aetzkali absorbiren, bestimmt das Volum des Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Verbindungen, welche Chlor (Brom und Jod) enthalten, werden in einer Glasröhre mit reinem Aetzkalk geglüht, wobei Calciumchlorid entsteht. Den Inhalt der Röhre löst man in verdünnter Salpetersäure auf, fällt daraus mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Um Schwefel und Phosphor zu bestimmen, wird der betreffende Körper mit einem Gemische von Salpeter und Soda erhitzt und die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch bekannte Methoden bestimmt.

Der Sauerstoff kann nicht direct bestimmt werden; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Bestandtheile der Verbindung genau ermittelt und das Gewicht derselben vom Gewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied giebt das Gewicht des Sauerstoffs.

Ermittelung der Molecularformel.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundene Zahl auf 100 Gewichtstheile Substanz. So gab eine Verbrennung der Essigsäure für 0,395 Gramm Substanz 0,580 Gr. Kohlendioxid und 0,235 Gr. Wasser; die Essigsäure enthält also in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . .	40,0	
Wasserstoff . . .	6,6	
Sauerstoff . . .	53,4	(durch Differenz)
	100,0.	

Theilt man diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so findet man, in welchem Verhältnisse die Anzahl der Atome der Elemente in der Essigsäure enthalten sind:

$$\frac{40}{12} = 3{,}3 \qquad \frac{6{,}6}{1} = 6{,}6 \qquad \frac{53.4}{16} = 3{,}3.$$

Die Essigsäure enthält demnach eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und doppelt so viel Atome Wasserstoff, und die einfachste Formel für diese Verbindung ist daher CH_2O.

Ob aber dieselbe oder ein Vielfaches die Molecularformel der Essigsäure ist, darüber kann uns die Analyse keinen Aufschluss geben. Um dieses zu entscheiden, muss man andere Hilfsmittel zu Rathe ziehen, namentlich das chemische Verhalten des Körpers. Hat man es, wie in diesem Falle, mit einer Säure zu thun, so ist vor allem zu finden, ob dieselbe ein- oder mehrbasisch ist. Die Essigsäure ist einbasisch; dieselbe bildet nur eine Reihe von Salzen, und es ist deshalb nur erforderlich, die Menge vom Metall, welche in einem wasserfreien Salze der Essigsäure enthalten ist, zu bestimmen, um das Moleculargewicht zu finden. Die Silbersalze eignen sich am besten hierzu, da dieselben leicht rein zu erhalten sind und gewöhnlich ohne Wassergehalt krystallisiren.

100 Thle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,68 Thle. reines Silber; das Moleculargewicht dieses Salzes ist daher:

$$\frac{100 \times 108}{64{,}68} = 167,$$

und da dasselbe Essigsäure ist, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Silber ersetzt ist, so ist das Moleculargewicht der Säure:

$$(167 - 108) + 1 = 60,$$

und hieraus ergiebt sich die Molecularformel $C_2H_4O_2$:

$$\begin{aligned} C_2 &= 24 \\ H_2 &= 4 \\ O_2 &= \underline{32} \\ & 60 \end{aligned}$$

Viele organische Verbindungen sind Basen, welche analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren verbinden und ebenso Platindoppelsalze bilden. Dadurch, dass man in diesen Salzen die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder des Platins ermittelt, lässt sich ebenfalls leicht das Moleculargewicht der Verbindung feststellen.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen sind weder Säuren noch Basen, und in vielen Fällen ist es nicht leicht, die Grösse des Moleculargewichtes zu ermitteln, besonders wenn der betreffende Körper weder flüchtig ist, noch bestimmte Verbindungen eingeht, und nur ein genaues Studium der chemischen Metamorphosen kann hier zum Ziele führen. Die Molecular-grösse von Körpern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, kann dagegen auf sehr einfache Weise gefunden werden; man hat nur die Dampfdichte der Verbindung zu bestimmen, d. h. wieviel mal schwerer als Wasserstoff der Dampf des Körpers ist, da bei allen organischen Verbindungen der Satz gilt, dass das Moleculargewicht derselben im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gewichtstheile Wasserstoff.

Die Dampfdichte der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30,07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher $30{,}07 \times 2 = 60{,}14$ eine Zahl, welche mit der, welche wir aus chemischen Betrachtungen abgeleitet haben, vollkommen übereinstimmt. Die Verbrennungsanalyse gab als einfachste Formel für Acetal C_3H_7O; dieselbe enthält eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen; die richtige Formel muss daher ein Vielfaches derselben mit einer geraden Zahl sein; nun wurde die Dampfdichte des Acetal zu 59,8 gefunden und folglich das Moleculargewicht $= 2 \times 59{,}8 = 119{,}6$. Die Formel $C_6H_{14}O_2$ giebt das Moleculargewicht 118, eine Zahl, welche hinlänglich genau mit der Versuchszahl übereinstimmt, da bei solchen Bestimmungen kleine Fehler nicht zu vermeiden sind, welche indessen innerhalb gewisser Grenzen liegen und den Werth dieser Methode nicht beeinträchtigen.

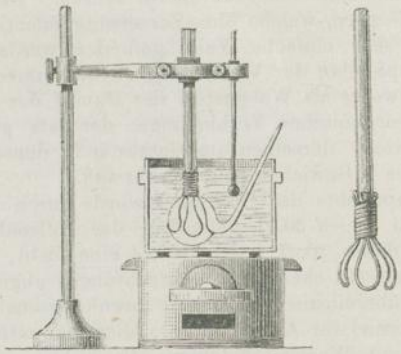
Bestimmung der Dampfdichte.

Um die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren. Man er-

mittelt entweder das Gewicht eines bestimmten Volums des Dampfes, oder man findet das Volum welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 200 bis 300 CC. beträgt und deren Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet; dann füllt man in denselben eine kleine Menge (5 bis 10 Gramme) der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad, Fig. 58, und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenig-

Fig. 58.



stens 30° über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus, und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit der Löthrohrflamme zu, nimmt den Ballon heraus, reinigt ihn und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen muss ebenfalls genau abgelesen werden. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden bringt man die Spitze desselben unter Quecksilber und bricht sie ab; das Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss und bestimmt sein Volum. Aus den Versuchszahlen wird die Dampfdichte auf folgende Weise berechnet. Die angewandte Substanz sei z. B. der Kohlenwasserstoff C_6H_{14}.

Gewicht des Ballons mit Luft bei	15,5°	=	23,449 Gramme
„ „ „ „ Dampf „	110°	=	23,720 „
Rauminhalt des Ballons		=	178 CC.

1 CC. Luft von 0^0 wiegt 0,001293 Gramme; 178 CC. von 110^0 wiegen daher $\frac{0{,}001293 \times 178 \times 273}{288{,}5} = 0{,}218$ Gramme.

Folglich ist das Gewicht des luftleeren Ballons:

$$23{,}449 - 0{,}218 = 23{,}231$$

und das des Dampfes

$$23{,}720 - 23{,}231 = 0{,}489 \text{ Gramme.}$$

1 CC. Wasserstoff von 0^0 wiegt 0,00008936 Gramme und 178 CC. von 110^0 wiegen $\frac{0{,}00008936 \times 273 \times 110}{383} = 0{,}01134$ Grm.

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte $\frac{0{,}489}{0{,}01134} = 43{,}12$, und das Moleculargewicht der Substanz ist daher $43{,}12 \times 2 = 86{,}24$, während es sich aus der Formel C_6H_{14} zu 86 berechnet.

Bei genaueren Bestimmungen ist es nöthig, den Barometerstand zu beobachten; da derselbe während der Dauer des Versuchs sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend verändert, so hat man bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Resultate genau genug werden, um das Moleculargewicht zu finden.

Die zweite Methode kann hier nur kurz berührt werden. Eine kleine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine mit Quecksilber gefüllte hohe und enge Glasglocke, welche genau graduirt ist, gebracht, durch Erhitzen in Dampf verwandelt und das Volum desselben abgelesen. Die Berechnung wird dann dieselbe wie bei eudiometrischen Analysen.

Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Eine jede chemische Verbindung, welche ohne Zersetzung flüchtig ist, siedet unter demselben Druck immer genau bei derselben Temperatur; die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen im gewissen Zusammenhange mit der Zusammensetzung, namentlich bei Verbindungen von analoger Constitution. So zeigen z. B. die folgenden Kohlenwasserstoffe für einen Mehrgehalt von CH_2 eine Steigerung des Siedepunktes um 28 bis 29^0.

		Siedepunkt.	Differenz.
C_6H_6	Benzol	82^0	
			29^0
C_7H_8	Toluol	111^0	
			28^0
C_8H_{10}	Xylol	139^0	
			29^0
C_9H_{12}	Cumol	168^0	

In der folgenden Reihe beträgt die Differenz 31°.

	Siedepunkt.	Differenz.
C_5H_{12}	30°	
		31°
C_6H_{14}	61°	
		31°
C_7H_{16}	92°	
		31°
C_8H_{18}	123°	

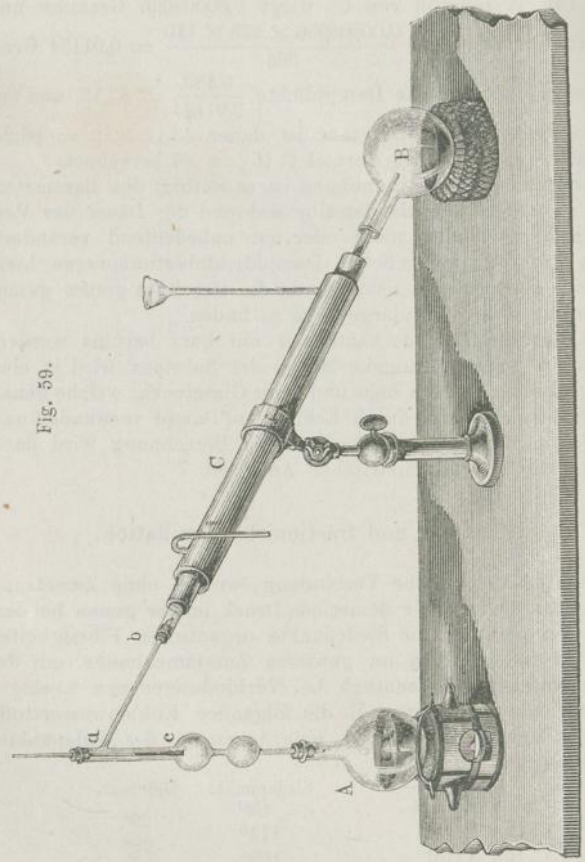


Fig. 59.

Diff. Alkoh. in 98,7°
Dampfalkoh. = 133°.
1 : 1,12

Fractionirte Fällung.

Hat man ein Gemisch solcher Verbindungen, ein Fall, welcher sehr häufig vorkommt, so kann man die einzelnen Verbindungen daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einer Kochflasche, die mit einer Kugelröhre versehen ist, in welcher sich das Thermometer befindet; eine seitliche Ausflussröhre gestattet dem Dampf zu entweichen; derselbe wird durch Abkühlen verdichtet, Fig. 59. Während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; man fängt das, was innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5° übergeht, für sich gesondert auf, unterwirft die Destillate einer neuen fractionirten Destillation und sammelt das, was innerhalb einer bestimmten Temperatur destillirt, wieder für sich auf und fährt damit so lange fort, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

Verbindungen einwerthiger Radicale.

1. Primäre Alkohole. Die hierher gehörigen Verbindungen leiten sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n+2}, dadurch ab, dass 1 Atom Wasserstoff in einer der Gruppen CH_3 durch andere einwerthige Elemente oder Atomgruppen vertreten wird; die zu dieser Gruppe gehörigen Körper lassen sich daher mit den Verbindungen einwerthiger Elemente, wie Wasserstoff oder Kalium, vergleichen. So betrachtet man den Weingeist oder Aethylalkohol, C_2H_6O, als Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl, C_2H_5, ersetzt ist, gerade wie Kaliumhydroxid oder Aetzkali aufgefasst wird, als Wasser, in welchem 1 Atom Kalium Wasserstoff vertritt:

$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Kaliumhydroxid $\qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aetzkali entstehen Kaliumchlorid und Wasser, und auf dieselbe Weise werden, durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, Aethylchlorid, C_2H_5Cl, und Wasser gebildet:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Diese Uebereinstimmung zeigt sich weiter darin, dass wir

im Alkohol den Wasserstoff des Hydroxyl ebenso durch Aethyl ersetzen können und den Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhalten, wie aus dem Kaliumhydroxid durch Wasserstoffersetzung Kaliumoxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, gebildet wird. Ebenso haben wir Aethylverbindungen, welche den Kaliumsalzen entsprechen:

KNO_3	Kaliumnitrat	$C_2H_5NO_3$	Aethylnitrat
$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Kaliumhydrosulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Aethylhydrosulfat
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$	Kaliumsulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$	Aethylsulfat.

Genau dasselbe Verhalten zeigen alle einwerthigen Alkoholradicale; jedes derselben bildet dadurch, dass es einen oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake oder Amine:

$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak $\qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin

$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Diäthylamin $\qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.

Wie im Ammoniak, so können auch in den analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff solche Vertretungen stattfinden, z. B.:

$P\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylphosphin $\qquad As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ Trimethylarsin.

Auch mit Metallen gehen die Alkoholradicale Verbindungen ein; dieselben entsprechen den Metallchloriden, in welchen das Chlor durch das kohlenstoffhaltige Radical vertreten ist:

$Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinkchlorid $\qquad Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinkäthyl

$Sn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ Zinnchlorid $\qquad Sn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ Zinnäthyl.

Man hat diesen einwerthigen Radicalen den Namen Alkoholradicale gegeben, weil die Alkohole den Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten ihrer Verbindungen bilden; in der folgenden Tabelle sind die bis jetzt bekannten primären Alkohole sowie deren Formeln, Siedepunkte und Schmelzpunkte zusammengestellt:

Primäre Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$.

Namen.	Formel.	Siedepunkt.
Methylalkohol	CH_4O	66°
Aethylalkohol	C_2H_6O	78,4
Propylalkohol	C_3H_8O	96
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	109
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	132
Hexylalkohol	$C_6H_{14}O$	150
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	164
Decatylalkohol	$C_{10}H_{22}O$	212
		Schmelzpunkt.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	20°
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$	79
Myricylalkohol	$C_{30}H_{62}O$	85.

Die 8 ersten Glieder der Reihe sind aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten worden; die vom Aethylalkohol bis zum Heptylalkohol bilden sich ausserdem bei der geistigen Gährung des Zuckers; die drei letzten Glieder sind feste Körper, welche in verschiedenen Fetten und Wachsarten enthalten sind.

2. Fette Säuren. In nächster Beziehung zu den Alkoholen steht eine Reihe von einbasischen Säuren, welche man, da viele Glieder derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet enthalten sind, mit dem Namen fette Säuren bezeichnet. Unter dem Einflusse oxidirender Körper verliert jeder primäre Alkohol zunächst 2 Atome Wasserstoff und geht in eine Verbindung über, welche man Aldehyd nennt, z. B.:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$$

Aus Aethylalkohol entsteht Acetaldehyd. Die Aldehyde sind ungesättigte Verbindungen; durch Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasserstoff werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt; noch leichter als mit Wasserstoff verbinden sie sich mit einem Atom Sauerstoff, wodurch die dem Alkohol entsprechende fette Säure entsteht, z. B.:

Aethylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$

Amylalkohol . . $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ Baldriansäure . . $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O$.

Die fetten Säuren leiten sich also von den Alkoholen dadurch ab, dass in den letzteren 2 Atome Wasserstoff durch

1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, und jedes bildet den Ausgangspunkt für eine grosse Gruppe von Verbindungen, die dasselbe sauerstoffhaltige Radical enthalten, welches sich von dem Alkoholradical mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen dadurch unterscheidet, dass es 1 Atom Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff enthält; so sind Essigsäure und ihre Abkömmlinge Verbindungen des Radicals Acetyl, C_2H_3O. Wird das Hydroxyl einer Säure durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann nicht bloss durch Metalle vertreten werden, sondern auch durch Alkoholradicale, wodurch man die Aether der fetten Säuren erhält, wie Essigsäure-Aethyläther oder Aethylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$; ferner durch die Säureradicale selbst, z. B. Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$.

Auch der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel ersetzt werden; aus Essigsäure entsteht auf diese Weise die Thiacetsäure, von der sich ebenfalls wieder eine grosse Anzahl von schwefelhaltigen Verbindungen ableiten:

Thiacetsäure . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$

Aethylthiacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$.

Die einwerthigen Säureradicale bilden ferner, indem sie an der Stelle von Wasserstoff Ammoniak einnehmen, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake, welche man Amide nennt:

Acetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Bei mehreren Reactionen zerfallen die Säuren dieser Reihe auf die Art, dass 1 Atom Kohlenstoff austritt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Essigsäure einen galvanischen Strom, so zerfällt dieselbe in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethylwasserstoff verbindet:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}.$$

Auf dieselbe Weise erhält man aus Valeriansäure das Dibutyl oder den Octylwasserstoff:

$$2\,\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\H\end{matrix}\right\}O = CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}.$$

Erhitzt man ein essigsaures Salz mit einem Alkali, so entstehen ein Carbonat und Methylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals gebildet werden, welches 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl und Kohlendioxid verbinden sich direct zu Natriumacetat:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O.$$

Methylwasserstoff giebt mit Chlorkohlenoxid zusammengebracht Acetylchlorid und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + COCl_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Das Chloracetyl zerlegt sich mit Wasser in Essigsäure und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Ersetzt man im Methyljodid Jod durch Cyan, so erhält man Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Will man diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine Formel wiedergeben, so muss dieselbe ausdrücken, dass das Säuremolecül das Radical Methyl enthält. Die oben für die Essigsäure gebrauchte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ drückt nur aus, dass in vielen Reactionen das Radical Acetyl die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt und dass man die Essigsäure als Wasser betrachten kann, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist; um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel weiter zerlegt werden in $\left.\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\H\end{matrix}\right\}O$, und die allgemeine Formel für die fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix}C_nH_{n+1}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. man kann dieselben betrachten als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwer-

thigen Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher von den vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs zwei mit Sauerstoff und eine mit Hydroxyl gesättigt sind, eine also noch frei ist. Man hat dieser Gruppe den Namen Carboxyl gegeben; dieselbe ist in allen organischen Säuren enthalten. Das Carboxyl entsteht durch Oxidation von Methyl, CH_3, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\text{Aethylwasserstoff } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \qquad \text{Aethylalkohol } \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2OH\end{matrix}\right.$$

$$\text{Essigsäure } \left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.;$$

es bildet sich ferner aus der Gruppe CN, dem Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; wenn man z. B. Ammoniumacetat mit Phosphorpentoxid erhitzt, so erhält man Acetonitril (Methylcyanid):

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\COONH_4\end{matrix}\right. - 2H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right..$$

Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden; so bilden sich, wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, drei chlorhaltige Säuren:

$$\text{Monochloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. \qquad \text{Dichloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Trichloressigsäure } \left\{\begin{matrix}CCl_3\\CO_2H\end{matrix}\right..$$

Behandelt man den Aether einer fetten Säure mit Natrium, so entweicht Wasserstoff, und Natrium tritt an dessen Stelle; aus Aethylacetat erhält man so die Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_2Na\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Wirkt man darauf mit dem Jodid eines Alkoholradicales ein, so entsteht Natriumjodid und das Radical ersetzt das Metall. Aethyljodid z. B. giebt mit obiger Verbindung den Aethyläther der Aethylessigsäure, $\left.\begin{matrix}CH_2C_2H_5\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Die Aethylessigsäure ist aber identisch mit der Buttersäure, welche in der Butter enthalten ist.

Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction aus der Essigsäure alle höheren Glieder der Reihe synthetisch darstellen;

man braucht nur ein Atom Wasserstoff des Methyls durch die verschiedenen Alkoholradicale zu ersetzen.

Bei weiterer Einwirkung von Natrium auf Aethylacetat erhält man die Verbindungen $\left.\begin{matrix}CHNa_2\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}CNa_3\\CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, in welcher sich ebenfalls das Natrium durch Alkoholradicale ersetzen lässt; so entstehen durch Einwirkung von Jodmethyl die Säureäther der Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure und der Trimethyl- oder tertiären Valeriansäure.

Die genauer untersuchten fetten Säuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

		Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	100°	+ 1°
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	118	+ 17
Propionsäure . . .	$C_3H_6O_2$	140	unter — 20
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	162	—
Valeriansäure . .	$C_5H_{10}O_2$	174	—
Capronsäure . . .	$C_6H_{12}O_2$	199	+ 5
Oenanthylsäure . .	$C_7H_{14}O_2$	219	—
Caprylsäure . . .	$C_8H_{16}O_2$	236	+ 14
Pelargonsäure . .	$C_9H_{18}O_2$	260	+ 18
Caprinsäure . . .	$C_{10}H_{20}O_2$		27,2
Laurinsäure . . .	$C_{12}H_{24}O_2$		43,6
Myristinsäure . . .	$C_{14}H_{28}O_2$		53,8
Palmitinsäure . .	$C_{16}H_{32}O_2$		62
Magarinsäure . . .	$C_{17}H_{34}O_2$		
Stearinsäure . . .	$C_{18}H_{36}O_2$		69,2
Arachinsäure . . .	$C_{20}H_{40}O_2$		75
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$		76
Hyänasäure . . .	$C_{25}H_{50}O_2$		77
Cerotinsäure . . .	$C_{27}H_{54}O_2$		78
Melissinsäure . . .	$C_{30}H_{60}O_2$		80

3. Secundäre Alkohole. In den secundären Alkoholen ist die Gruppe HO mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; es folgt hieraus, dass das Anfangsglied dieser Reihe 3 Atome Kohlenstoff enthalten muss; es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} = C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}$$

Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Hydroxylgruppe sich leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen und man erhält auf diese Weise secundäre Chloride, Jodide u. s. w.; ebenso lässt sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch andere Radicale vertreten; dieselben bilden ebenfalls zusammengesetzte Ammoniake u. s. w. So grosse Aehnlichkeit auch diese 2 Reihen der Alkohole zeigen, so scharf unterscheiden sie sich wieder durch ihr Verhalten gegen Oxidationsmittel. Wie die primären, so geben auch die secundären beim Oxidiren zuerst 2 Atome Wasserstoff ab; hierbei entsteht aber kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, welche man Aceton oder Keton nennt:

Dimethylcarbinol Dimethylketon

$$\begin{cases} CH_3 \\ CHOH \\ CH_3 \end{cases} - H_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases}$$

Durch Wasserstoffaufnahme gehen die Ketone wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxidation zerfallen sie in Säuren von niederm Kohlenstoffgehalt. Jedes Keton enthält 2 Alkokolradicale, welche durch die Gruppe CO vereinigt sind. Ketone entstehen auf verschiedene Weise.

Wirkt man mit Zinkmethyl auf Acetylchlorid, so erhält man das Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Methyläthylketon:

$$2 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COCl \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right\} Zn = 2 \begin{cases} C_2H_5 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + ZnCl_2$$

Ketone entstehen ferner, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säure durch rothglühende Röhren leitet:

$$2 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{cases} + CO_2 + H_2O$$

Ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen bilden sich die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden. Die bis jetzt näher untersuchten secundären Alkohole sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Siedepunkt.
Dimethylcarbinol	$C_3H_8O = C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\H\\OH\end{cases}$ . . .	84°
Methyläthylcarbinol . .	$C_4H_{10}O = C\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\H\\OH\end{cases}$ . .	97°
Methylpropylcarbinol . . .	$C_5H_{12}O = C\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\H\\OH\end{cases}$ . .	108°
Methylbutylcarbinol . . .	$C_6H_{14}O = C\begin{cases}CH_3\\C_4H_7\\H\\OH\end{cases}$ . .	136°
Methylhexylcarbinol . . .	$C_8H_{18}O = C\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\\H\\OH\end{cases}$ . .	181°

Wie man sieht, enthalten alle bis jetzt bekannten secundären Alkohole die Gruppe CH_3; bei der Oxidation bleibt das Methyl mit einem Kohlenstoffatom verbunden und tritt als Essigsäure aus, während das andere Alkoholradical eine Säure bildet, welche dieselbe Menge von Kohlenstoffatomen enthält, wie dieses Radical. So erhält man aus Methylhexylcarbinol Essigsäure und Capronsäure.

4. Tertiäre Alkohole. In diesen Verbindungen ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welcher mit 3 anderen vereinigt ist; dieselben bilden ebenfalls Chloride u. s. w., ihre Abkömmlinge sind aber noch wenig untersucht. Bei der Oxidation gehen dieselben unmittelbar in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt, Essigsäure oder Propionsäure über. Man erhält diese Alkohole, wenn man auf das Chlorid einer fetten Säure einen Ueberschuss der Zinkverbindung eines Alkoholradicals einwirken lässt und die erhaltene dickflüssige Masse mit Wasser behandelt.

Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, den man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhält:

$$2\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + 2\,Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} + H_2O = 2\,C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\OH\end{cases} + ZnO + ZnCl_2.$$

Folgende tertiäre Alkohole sind bis jetzt dargestellt worden:

			Siedepunkt
Trimethylcarbinol	$C_4H_{10}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3\\OH\end{matrix}\right.$	82°
Dimethyläthylcarbinol	$C_5H_{12}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\\OH\end{matrix}\right.$	100°
Dimethylpropylcarbinol	$C_6H_{14}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$	120°
Methyldiäthylcarbinol	$C_6H_{14}O$	$= C\left\{\begin{matrix}CH_3\\(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix}\right.$	115°
Triäthylcarbinol	$C_7H_{16}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\OH\end{matrix}\right.$	—
Diäthylpropylcarbinol	$C_8H_{18}O$	$= C\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_3H_7\\OH\end{matrix}\right.$	—

Methylverbindungen.

Methylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt; in Verbindung mit Salicylsäure ist er im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, dem sogenannten Wintergrünöl, enthalten. Künstlich kann man den Methylalkohol aus dem Sumpfgas darstellen, und da dieser Kohlenwasserstoff sich aus seinen Elementen aufbauen lässt, ist es möglich, den Holzgeist synthetisch darzustellen. Um reinen Methylalkohol zu erhalten, verwendet man die wässerigen Destillationsproducte des Holzes, welche ungefähr 1 Proc. enthalten. Man destillirt dieselben mehrmals über Kalk, um Essigsäure und andere Beimischungen zu entfernen, und stellt aus dem noch verschiedene andere Körper enthaltenden rohen Holzgeist das reine krystallisirte Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4$, dar, welches mit Wasser destillirt in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Aus dem Destillate entfernt man das Wasser durch Rectification über gebrannten Kalk und erhält den reinen Methyl-

1) $\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C_6 H_4 + KHO = \left.\begin{matrix} C_2 K \\ OH \end{matrix}\right\} C_6 H_4 + CH_4 O$

2) Alt Trimethylamin: $N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$

4) Durch Aufsieden von $C_7 H_5 (CH_3)_2 O_2$ mit wenigem Kalihydrat bis zur Lösung bei 50–60°C. Das Benzylalkohol wird durch Wasserstoffsäure beseitigt.

$$C_7 H_5 (CH_3)_2 O_2 + KHO = CH_4 O + C_7 H_6 O_2$$

III. Affekte gegen die allgemeinen sprachlichen Phänomene

1) durch Eindrücke der R. u. Na wird ein Z aufgeh.

2) durch Räume werden einige andere Affekte gebildet

3) durch Begriffsmerkmale werden sie unter Umschreibung zu Räumen erzeugt durch Sprachfreien O bei Gegenwart größerer Dinge. auf durch Einwirkung Affekte Räume entstehen die sogenannten Affekträume.

alkohol als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 66° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0,8142 hat und mit nichtleuchtender Flamme brennt. Der Methylalkohol riecht dem Weingeist ähnlich; wie dieser mischt er sich in allen Verhältnissen mit Wasser, löst Harze und flüchtige Oele auf und kann statt dessen als Heizmaterial und Lösungsmittel verwendet werden. Die Alkalimetalle lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff auf Natriummethylat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}\right\}O$; wobei ein Methylat entsteht, wie durch oxidirende Körper wird er in Ameisensäure verwandelt; mit Chlorkalk destillirt liefert er Chloroform. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylalkohol. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter starkem Erwärmen und als erstes Product entsteht Methylhydrosulfat oder Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, und Wasser; erwärmt man diese Verbindung mit einem zweiten Molecüle Methylalkohol, so findet ein weiterer Austausch von Wasserstoff und Methyl statt; dieser Austausch kann in zwei verschiedenen Richtungen vor sich gehen; ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure in dem Gemische vorhanden, so entsteht Dimethylsulfat oder Schwefelsäure-Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

im anderen Falle bildet sich Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Methylschwefelsäure bildet weisse, sehr zerfliessliche Krystalle; sie ist eine einbasische Säure und bildet eine Reihe krystallisirter Salze. Methyläther ist ein farbloses Gas, welches angenehm ätherisch riecht und sich bei — 21° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Methylwasserstoff oder Sumpfgas, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wie schon früher erwähnt, wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, und findet sich daher in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron, wobei sich Methylwasserstoff und Natriumcarbonat bilden:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2Na\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} CO_3.$$

Methylwasserstoff tritt fast immer bei der trocknen Destillation organischer Körper auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases; aus seinen Elementen erhält man es, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet. Methylwasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet; er widersteht der Einwirkung oxidirender Körper und wird selbst von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslicht darauf ein: so entstehen Substitutionsproducte, von welchen Methylchlorid, CH_3Cl, Chloroform, $CHCl_3$, und Kohlentetrachlorid CCl_4 die wichtigsten sind; im Sonnenlichte findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Methylchlorid, CH_3Cl, ist das Hauptproduct der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz. Methylchlorid ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei -20^0 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet brennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge längere Zeit auf 100°, so entsteht Methylalkohol:

$$CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Holzgeist erhält. Wird Jodmethyl mit Wasser und Zink in verschlossenen Gefässen stark erhitzt, so entsteht Methylwasserstoff:

$$2CH_3J + Zn + H_2O = 2\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right. + ZnJ_2.$$

Chloroform, $CHCl_3$, ist eines der Producte der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; zu einer Darstellung im Grossen destillirt man Methyl- oder Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0^0 das specifische Gewicht 1,525 hat und bei 62^0 siedet. Sein Dampf eingeathmet erzeugt eine vorübergehende Gefühllo-

sigkeit gegen äussere Schmerzen, und es wird deshalb häufig bei chirurgischen Operationen gebraucht.

Kohlentetrachlorid, CCl_4, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei 77° siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung gebracht wird dieser Verbindung das Chlor durch den freiwerdenden Wasserstoff entzogen und zwar ein Atom nach dem anderen und als Endproduct dieser umgekehrten Substitution wird Sumpfgas erhalten.

Methylcyanid $\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right.$. Erhitzt man Methyljodid mit Silbercianid, so erhält man 2 isomere Verbindungen von dieser Zusammensetzung, welche beide farblose Flüssigkeiten sind. Die Eine, welche bei 55° siedet, zeichnet sich durch einen starken äusserst unangenehmen Geruch aus. Dieses Methylcyanid wird durch Säuren leicht zersetzt unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\NC\end{matrix}\right. + 2H_2O = N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right. + CH_2O_2$$

Aus dieser Zersetzungsweise geht hervor, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Methyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Acetonitril entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat:

$$\left\{\begin{matrix}K\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}SO_4 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$$

Es besitzt einen stark ätherischen Geruch, siedet bei 77°, und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt verwandelt es sich unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_3$$

Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im *statu nascendi* zu Aethylamin:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + H_4 = N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome mit einander verbunden und dieselbe gehört der Aethylreihe an.

Formylverbindungen.

Methylaldehyd, CH_2O, ist ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine glühende Platinspirale geleitet werden. Durch Sauerstoffaufnahme geht dieser Aldehyd leicht in Ameisensäure über.

Die Ameisensäure, CH_2O_2, findet sich fertig gebildet in den Ameisen und in den Brennnesseln; sie bildet sich bei der Oxidation von Methylalkohol sowohl, als auch vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkmehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn Kohlenoxid und Kalilauge längere Zeit auf 100° erhitzt werden:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}CHO\\K\end{matrix}\right\} O,$$

oder wenn Kohlendioxid und Wasserdampf mit Kalium zusammen kommen, wobei sich Kaliumhydrocarbonat und Kaliumformat bilden:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Um verdünnte Ameisensäure darzustellen, zerlegt man Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin und Wasser. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ameisensäure, welche mit Wasser gemischt überdestillirt:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, concentrirte Säure dadurch, dass man das Bleisalz darstellt, dasselbe gut trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die reine Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stechend riecht, stark sauer schmeckt und auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 100° und erstarrt bei + 1° zu einer weissen krystallinischen Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxid; durch oxidirende Körper wird sie in Kohlendioxid und Wasser verwandelt; wird Silbernitrat oder Quecksilbernitrat mit einer Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so wird das Metall reducirt und fällt als graues Pulver nieder, wobei Kohlendioxid unter Aufbrausen entweicht. Die Salze der Ameisensäure werden Formate genannt;

sie sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Wird Ammoniumformat rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$CO_2H,NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure. Der Aldehyd der Ameisensäure, sowie das Chlorid sind noch nicht bekannt.

Aethylformat oder Ameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Destillation von Natriumformat mit Aethylalkohol und Schwefelsäure als eine bei 55° siedende, angenehm nach Pfirsichen riechende Flüssigkeit, welche in der Bereitung von künstlichem Rum verwendet wird.

Formamid, $\left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformat mit trocknem Ammoniakgas:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei theilweise in Kohlenoxid und Ammoniak zerfällt.

Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ (Weingeist). Der Aethylalkohol wird im Grossen dargestellt und findet vielfache Verwendung; er bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind.

Der Aethylalkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, welcher in Gegenwart von Hefe grösstentheils in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt. Nebenbei bilden sich noch andere Körper in kleiner Menge, welche später, wenn die Gährung näher beschrieben wird, erwähnt werden sollen. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von

zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Malzauszug u. s. w. Durch Destillation erhält man daraus wasserhaltigen Weingeist, welchen man zu wiederholten Malen rectificirt und dabei den Theil, welcher zuerst destillirt, für sich auffängt. Derselbe besteht aus stärkerem Weingeist, welcher bei einer niederern Temperatur siedet, als Wasser. Durch Destillation allein kann der Alkohol nicht vollständig vom Wasser getrennt werden. Der stärkste Weingeist, welcher auf diese Weise erhalten werden kann, enthält noch 10 Proc. Wasser. Um wasserfreien oder absoluten Alkohol darzustellen, setzt man eine Verbindung zu, welche grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Am geeignetsten hierzu ist frisch gebrannter Kalk, den man in kleine Stücke zerschlagen in einem Destillationsgefässe mit starkem Weingeiste übergiesst; nach längerem Stehen destillirt man den wasserfreien Alkohol ab.

Der Aethylalkohol kann künstlich aus seinen Elementen dargestellt werden. Durch directe Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht Acetylen, C_2H_2 (s. Seite 73), welches sich mit mehr Wasserstoff zu Aethylen vereinigt. Aethylengas wird von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, wodurch sich Aethylschwefelsäure bildet:

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Mit Wasser gekocht, zerfällt dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} SO_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche angenehm geistig riecht, und brennend schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}8095$, bei $15{,}5^0 = 0{,}7939$, er siedet unter dem Normaldruck bei $78{,}4^0$. Durch die stärkste Kälte (-100^0) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssig; er brennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme, zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt.

Der Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper; ebenso viele Salze und Gase sind darin löslich. Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeiten beruht auf ihrem Gehalte an Alkohol, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Menge desselben rasch und genau bestimmen zu können. Enthält der verdünnte Weingeist keinen

Aldehyd wird durch CrO_3 u. wasserfreies $SbCl_5$ auf Aldehyd gegriff.

Zucker oder andere Körper aufgelöst, so ermittelt man die Stärke desselben dadurch, dass man sein specifisches Gewicht vermittelst des Aräometers bestimmt und dasselbe mit einer Tabelle vergleicht, welche den dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gehalt an Alkohol angiebt. Da der Weingeist sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss bei einer solchen Bestimmung die Temperatur genau beobachtet und eine Correctur angebracht werden, wenn die Temperatur verschieden von der ist, bei welcher das Instrument getheilt wurde.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden. Die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; Weine 17 Proc. (Madeira und Portwein) bis zu 7 oder 8 Proc. (leichte deutsche und französische Weine); starke englische Biere enthalten 9 bis 8 Proc. und deutsche Biersorten gegen 4 Proc.

Wird Alkoholdampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, so tritt Zersetzung ein und es entstehen verschiedene Producte, wie Wasserstoff-, Sumpfgas, Aethylen, Benzol, Naphthalin u. s. w. Durch oxidirende Körper wird der Alkohol zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt, die Alkalimetalle lösen sich in Alkohol unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung eines Aethylates, wie Kaliumäthylat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$. Mit vielen Säuren geht Alkohol namentlich beim Erwärmen doppelte Zersetzung ein, indem das Aethyl mit dem Wasserstoff der Säure seinen Platz wechselt.

Diäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, kann auf sehr verschiedene Art erhalten werden. Eine der einfachsten Reactionen ist die, dass man Aethyljodid auf Kaliumäthylat einwirken lässt, wobei das Aethyl des Jodäthyls mit dem Kalium seinen Platz wechselt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol auf Schwefelsäure auf 140°, wobei zwei Reactionen stattfinden. Zuerst bildet sich Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Wasser entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das in den zwei Reactionen gebildete Wasser und der Aether destilliren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; lässt man daher fortwährend soviel Alkohol nachfliessen, als Aether und Wasser sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet bei 34,5°, hat das specif. Gew. 0,736 bei 0° und brennt mit leuchtender Flamme; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, und ein solches Gemisch ist als Arzneimittel unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt. Der Aetherdampf ist 37 mal schwerer als Wasserstoff und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge. Da der Aether wegen seines niederen Siedepunktes sich sehr leicht verflüchtigt, so muss man beim Handhaben grösserer Mengen die Vorsicht beobachten, brennende Körper fern zu halten. Oxidirende Körper greifen den Aether leicht an, und es entstehen dabei dieselben Producte wie aus dem Alkohol.

Gemischte Aether oder Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, entstehen, wenn man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Radicals zusammenbringt; so erhält man aus Aethyljodid und Kaliummethylat den Methyläthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol erhitzt wird. Die bis jetzt näher untersuchten einfachen und gemischten Aether sind in nachstehender Tabelle aufgeführt:

		Siedepunkt.
Dimethyläther	$C_2H_6O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ . . .	— 21°
Methyläthyläther . .	$C_3H_8O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ . . .	+ 12
Diäthyläther	$C_4H_{10}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ . . .	34,5
Methylamyläther . .	$C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	92
Aethylbutyläther . .	$C_6H_{14}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$ . . .	80
Aethylamyläther . . .	$C_7H_{16}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	112
Dibutyläther	$C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$ . . .	104
Aethylhexyläther . .	$C_8H_{18}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O$ . . .	132
Diamyläther	$C_{10}H_{22}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ . . .	170

Aethylwasserstoff, C_2H_6. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid und Zink auf 150°.

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Aus Aethyljodid erhält man denselben dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° erhitzt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + 2\,Zn + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = 2\,C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnO.$$

Der Aethylwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist; mit seinem Volum Chlor gemischt bildet sich im zerstreuten Tageslicht als Hauptproduct Aethylchlorid, C_2H_5Cl; ein Ueberschuss von Chlor giebt weitere Substitutionsproducte, von welchen das letzte Trichlorkohlenstoff, C_2Cl_6 ist.

Aethylchlorid, C_2H_5Cl, erhält man, wenn man Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt, oder wenn Alkohol in der Kälte auf die Chloride des Phosphors einwirkt, z. B.

$$5\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 5\,C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei 12,5° siedet und mit schön grün gefärbter Flamme verbrennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br, und Aethyljodid, C_2H_5J, stellt man dar, indem man Alkohol mit Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet, und welche bei 0° das specifische Gewicht 1,946 hat. Dem Licht ausgesetzt färbt es sich durch Freiwerden von Jod braun. Es geht mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufige Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

Aethylcyanid $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NC\end{matrix}\right.$ wird neben dem isomeren Propionitril aus Aethylverbindungen auf analoge Art erhalten wie Methylcyanid aus Methylverbindungen; sie bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Aethylamin in Alkohol mit Aetzkali und Chloroform zusammengebracht wird:

$$C_2H_7N + CHCl_3 = C_3H_5N + 3\,HCl.$$

Das Aethylcyanid siedet bei 79° und riecht durchdringend, äusserst widerlich; durch Säuren wird es in Aethylamin und Ameisensäure zerlegt.

Das isomere Propionitril stellt man durch Destillation eines Gemisches Kaliumäthylsulfat und Kaliumcyanid; es siedet bei 98°, liefert mit Kalilauge gekocht, Ammoniak und Propionsäure und verbindet sich mit Wasserstoff zu Propylamin. Aus Ammoniumpropionat erhält man diese Verbindung, indem man demselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht:

$$NH_4C_3H_5O_2 - 2\,H_2O = C_3H_5N = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right.$$

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$ (Salpeteräther), entsteht neben verschiedenen Oxydationsproducten, wenn man Alkohol mit Salpetersäure zusammenbringt oder wenn man Stickstofftrioxid in Alkohol leitet:

$$N_2O_3 + 2\,C_2H_6O = 2\,NO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Aethylnitrit siedet bei 18° und riecht angenehm nach Aepfeln. Eine weingeistige Auflösung dieser Verbindung bildet den Salpeteräther der Apotheken.

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$. Um diesen Körper aus Alkohol und Salpetersäure darzustellen, muss man beide Verbindungen im ganz reinen Zustande und unter starker Abkühlung mischen. Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so entsteht nur

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left(\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O\right)_3 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\\N\end{matrix}\right\} + (KCl)_3 + (H_2O)_3.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)_2 = \left.\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\right\}O + \left(\left.\begin{matrix}NO_2\\C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2\right)_2$$

$$N_2O_3 + 2(C_2H_6O) = (C_2H_5NO_2)_2 + OH_2.$$

Das erste Product der Destillation bei Spirit. nitrico-aeth. enthält noch $C_2H_4O_2$ i. $C_2H_4O_2$. Im Rückstand entsprechend eine andere Glyoxal.

Aethylnitrit, setzt man aber einen Körper zu, der die salpetrige Säure zerstört, wie Harnstoff, so erhält man Aethylnitrat. Dasselbe ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

Aethylhydrosulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ (Mercaptan), auch Schwefelalkohol genannt, da man es als Alkohol betrachten kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, erhält man durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid als farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und wie alle flüchtigen organischen Schwefelverbindungen einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Das Mercaptan tauscht seinen Wasserstoff sehr leicht gegen Metalle aus und bildet salzartige Verbindungen, welche Mercaptide genannt werden; die Quecksilberverbindung bildet weisse glänzende Krystalle, welche im Wasser unlöslich sind.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht zum Mercaptan in derselben Beziehung wie Aether zu Alkohol; man erhält dieselbe, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid zusammenbringt. Es ist eine farblose sehr widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 91° siedet. Das Aethylsulfid verbindet sich mit Aethyljodid zu einer krystallinischen Verbindung, dem Aethylsulfinjodid, $3(C_2H_5)SJ$, in welcher man das Jod durch Chlor, Brom und Säureradicale ersetzen kann und so eine Reihe von Salzen erhält. Bringt man Aethylsulfinjodid mit Wasser und Silberoxid zusammen, so bildet sich Jodsilber und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Aethylsulfinhydroxid, $\left.\begin{matrix}3(C_2H_5)S\\H\end{matrix}\right\}O$, enthält, welches grosse Aehnlichkeit mit Aetzkali hat und die Base der Aethylsulfinsalze ist.

Aethylhydrosulfat oder Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$.

Wie schon früher erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gemischt wird oder wenn Aethylen sich in Schwefelsäure löst. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt; unlösliches Baryumsulfat

scheidet sich ab, und die Lösung enthält Baryumäthylsulfat, aus dem man die freie Säure dadurch erhält, dass man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupsdicke Flüssigkeit und verhält sich als einbasische Säure; ihre Salze krystallisiren leicht und sind alle in Wasser löslich; da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benutzt man sie häufig, um andere Aethylverbindungen daraus darzustellen.

Di-Aethylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$, erhält man, wenn man den Dampf von Schwefeltrioxid in abgekühlten Aether leitet; die Bildung dieser Verbindung entspricht daher genau der Bildung der Schwefelsäure aus Schwefeltrioxid und Wasser. Das Di-Aethylsulfat ist eine nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, die nicht destillirt werden kann, und welche sich mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Alkohol umsetzt.

Aethylphosphate. In der dreibasischen Phosphorsäure können die drei Atome Wasserstoff nach einander wie durch einwerthige Metalle auch durch Aethyl ersetzt werden, und man erhält so die folgenden Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}PO_4$ Aethyldihydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}PO_4$ Diäthylhydrophosphat,

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PO_4$ Triäthylphosphat.

Die erste Verbindung ist eine zweibasiche, die zweite eine einbasische Säure; das Triäthylphosphat erhält man durch Zusammenbringen von Aethyljodid mit Silberphosphat als farblose Flüssigkeit, welche bei 215° siedet.

Aethylcarbonate. Die zweibasische Kohlensäure bildet zwei Aethylverbindungen. Leitet man Kohlendioxid in eine weingeistige Lösung von Kaliumäthylat, so fällt ein weisses Salz nieder, das Kaliumäthylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}CO_3$. Die entspre-

chende Aethylkohlensäure ist im freien Zustande nicht bekannt, indem sie schnell in Alkohol und Kohlendioxid zerfällt. Das Di-Aethylcarbonat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende ätherisch riechende Flüssigkeit.

Aethylborat, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die mit schön grüner Flamme brennt; man erhält dieselbe, wenn man Borchlorid mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt.

Aethylsilicate. Die Kieselsäure bildet verschiedene Aethylverbindungen, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, H_4SiO_4, entsprechende Verbindung $4(C_2H_5)$, SiO_4 ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche angezündet unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Siliciumdioxid verbrennt.

Acetylverbindungen.

Acetaldehyd, C_2H_4O. Um Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln, erhitzt man denselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Aldehyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumformat erhitzt:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2K\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}H\\CO_2K\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\COH\end{matrix}\right..$$

Der Acetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche stark erstickend riecht, bei 21° siedet, bei 0° das specifische Gewicht 0,801 hat und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Aus der Lösung eines Silbersalzes reducirt Aldehyd metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung geht er unter Aufnahme von Wasserstoff wieder in Alkohol über; in Berührung mit der Luft absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; schnell geschieht dies unter Einfluss oxidirender Körper.

Wie alle ungesättigten Verbindungen hat der Aldehyd die Eigenschaft, durch Zusammentreten mehrerer Molecüle zu einem

einzigen polymere Modificationen zu bilden. Wird Aldehyd längere Zeit in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so verwandelt er sich in glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind und bei 120° sublimiren; erhitzt man sie in zugeschmolzenen Röhren auf 200°, so entsteht wieder Aldehyd; man nennt diese feste Modification des Aldehyds Metaldehyd. Wird eine wässerige saure Lösung von Aldehyd längere Zeit auf 0° abgekühlt, so bildet sich Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = 3(C_2H_4O)$, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 124° siedet. Erhitzt man Aldehyd mit Zinkchlorid, so entsteht Acraldehyd, $C_4H_8O_2 = 2(C_2H_4O)$, eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 110° siedet. Mit Ammoniak verbindet sich der Aldehyd zu einer weissen krystallinischen Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}$, welche Aldehydammoniak genannt wird; er geht ferner krystallisirbare Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein. Schüttelt man Aldehyd mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, so gesteht das Ganze zu einem Krystallbrei; ganz dasselbe Verhalten zeigen alle anderen Aldehyde.

In vielen Reactionen verhält sich der Aldehyd als das Oxid eines zweiwerthigen Radicals C_2H_4, welches man Aethyliden nennt; Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Aldehyd ein, und es bildet sich Phosphoroxichlorid und Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$:

$$PCl_5 + C_2H_4O = POCl_3 + C_2H_4Cl_2,$$

welches bei 60° siedet und identisch ist mit dem einfach gechlorten Aethylchlorid.

Acetal, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich neben Aldehyd, wenn Alkohol durch Braunstein und Schwefelsäure oxidirt wird, und kann ferner dadurch erhalten werden, dass man Aethylidenbromid auf Natriumäthylat einwirken lässt. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104° siedet. Eine ähnliche Verbindung, das Dimethylacetal, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, ist im rohen Holzgeist enthalten.

Chloral, C_2Cl_3HO, ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet; man erhält sie durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol. Das Chloral ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und geht durch Oxidation in diese Säure

$$C_2H_7PO_2 + 2(C_2H_5NaO) = \left.\begin{matrix} C_2H_7 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O + 2NaO.$$

Begriffliche Darstellung der Essigsäure

1) $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ Na \end{matrix}\right\} + CO_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Na \end{matrix}\right\} O.$

2) $CH_4 + COCl_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ Cl \end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

3) $CH_3J + AgCN = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}\right\} + AgJ.$

$\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} + KHO + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ K \end{matrix}\right\} O + NH_3$

über; es verhält sich dem Aldehyd sehr ähnlich; wie dieser bildet es eine feste Verbindung mit Ammoniak, welche Silbersalze reducirt, und verbindet sich mit sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu krystallisirten Verbindungen. Von Alkalien wird das Chloral zersetzt in Chloroform und ein Salz der Ameisensäure:

$$\left.\begin{matrix}CCl_3\\COH\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} O = CCl_3H + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Man benutzt diese Reaction, um Chloroform fabrikmässig darzustellen. Zu diesem Zwecke leitet man Chlor in Alkohol bis zur Sättigung und destillirt das gechlorte Product mit Natronlauge.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder Essig ist schon seit sehr langer Zeit bekannt; die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden. Im Grossen stellt man die Essigsäure dar, entweder durch Oxidation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz (Holzessig). Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxidirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure; derselbe Process findet statt, wenn gewisse stickstoffhaltige Substanzen gegenwärtig sind; Wein und Bier, welche solche Körper enthalten, werden daher, der Luft ausgesetzt, bald sauer. Bei dieser Essigjährung tritt eine eigenthümliche niedere Pflanzenbildung (*Mycoderma aceti*) auf, welche den Uebergang des Sauerstoffs der Luft zum Alkohol vermittelt.

Um Essig im Grossen darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder verdünnten Weingeist, welche man mit etwas Essig und Hefe versetzt in Fässern, die nur lose verschlossen sind, längere Zeit einer Temperatur von 24 bis 27° aussetzt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Holzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet hier der Luft eine grosse Oberfläche dar, und die Oxidation geht sehr rasch von statten (Schnellessigfabrikation). Reine Essigsäure erhält man durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet und bei + 17° zu

weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt; sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Unterwirft man verdünnte Essigsäure der Destillation, so destillirt schwächere Säure über, und der Rückstand wird mehr und mehr concentrirt, bis zuletzt reiner Eisessig zurückbleibt. Die essigsauren Salze oder Acetate sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar.

Das Ammoniumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\NH_4\end{matrix}\right\}O$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid; die wässerige Lösung desselben führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri.*

Das Kaliumacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches auf 300° erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu blätterig krystallinischer Masse erstarrt. Das Natriumsalz krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + 3H_2O$, Aluminiumacetat und Eisenacetat finden als Beizmittel in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung.

Das Bleiacetat oder Bleizucker, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$, ist eines der wichtigsten Bleisalze. Basische Bleisalze entstehen durch Auflösen von Bleioxid in einer wässerigen Bleizuckerlösung; die so erhaltene Flüssigkeit führt den Namen Bleiessig. Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischer Kupfersalze der Essigsäure. Das normalze Salz wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure in dunkelgrünen Krystallen erhalten, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$; dasselbe bildet mit Kupferarsenit ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches als Malerfarbe unter dem Namen Schweinfurter Grün angewandt wird.

Die Salze der Essigsäure lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure entwickeln; setzt man zu diesem Gemische Alkohol, so entsteht Essigäther, der ebenfalls am Geruch kennbar ist. Die trocknen Acetate der Alkalimetalle geben mit Arsentrioxid erhitzt das widerlich riechende Kakodyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O - H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Effect. Plumbi:

Durch Lösung 1/3 Äquiv. Pb.:

$$\left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 (PbO)_2$$

Dann $\frac{1}{6}$ Äquiv. Pb. $\left.\begin{matrix} (C_2H_3O)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 (PbO)_5 + H_2O$

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 As \\ (CH_3)_2 As \end{matrix}\right\}$$

$$\left(\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)_4 + As_2O_3 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 As \\ (CH_3)_2 As \end{matrix}\right\} O + (NaO_2 O_3)_2 + (NaO_2)_2.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + 2H_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}SO_3\\H\end{matrix}\right\} + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\J\end{matrix}\right\}.$$

$$C_2H_4 + 10\,HO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\HO\end{matrix}\right\} + 4\,HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\right)_2$$

Aethylacetat, Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Destillation eines Acetates mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen sehr angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt.

Das Amylacetat, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, wird auf dieselbe Weise aus Amylalkohol erhalten; es siedet bei 140°, riecht angenehm wie Bergamottbirnen und findet in der Parfümerie und Conditorei unter dem Namen Birnöl Verwendung.

Acetylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:

$$PCl_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = H_3PO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure. Aehnlich verhalten sich das Acetyljodid und Bromid.

Acetylacetat oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies Salz der Essigsäure einwirkt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das Anhydrid der Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138° siedet; es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Bringt man es unter guter Abkühlung mit Baryumdioxid zusammen, so bildet sich das Acetylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffdioxid ähnlich stark oxydirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

Lässt man Chlor auf kochende Essigsäure einwirken, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung Monochloressigsäure,

$\left.\begin{matrix}COCH_2Cl\\H\end{matrix}\right\}O$, ein fester krystallinischer Körper, welcher bei 62° schmilzt und bei 186° siedet, Dichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}COCHCl_2\\H\end{matrix}\right\}O$, und Trichloressigsäure, $\left.\begin{matrix}COCCl_3\\H\end{matrix}\right\}O$, welche ebenfalls krystallisiren; diese drei Verbindungen bilden wie Essigsäure Salze, Aether, Amide u. s. w. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, zusammengebracht, geht die Chloressigsäure wieder in Essigsäure über. Die Trichloressigsäure zerfällt mit Kalilauge erwärmt in Chloroform und Kaliumcarbonat:

$$\left.\begin{matrix}COCCl_3\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}CO_3 + CCl_3H.$$

Brom und Jodessigsäure sind ebenfalls bekannt.

Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht in der nämlichen Beziehung zu Essigsäure wie Mercaptan zu Alkohol; man stellt sie dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:

$$P_2S_5 + 5\,C_2H_4O_2 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4OS.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt; sie riecht widerlich nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und siedet bei 93°.

Acetamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man, wenn Aethylacetat mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn man Ammoniumacetat der Destillation unterwirft, welches dabei in Wasser und Acetamid zerfällt.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es riecht eigenthümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber auch in ihm 1 Atom durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure. Mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Acetonitril oder Methylcyanid. Erhitzt man Essigäther an-

$$CH_2Cl\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + 2H = CH_3\left.\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right\}O = C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

$$\left(C_2H_3\left.\begin{matrix}O\\H\\H\end{matrix}\right\}N\right)_3 + P_2O_5 = \left(\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\}\right)_3 + (P_2H_3O_4)_2.$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O$$

$$CO\,OH + 2H = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O = C\left\{\begin{matrix} OH_3 \\ H \\ OH. \end{matrix}\right.$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix} + KHO + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5O \\ K \end{matrix}\right\}O + NH_3$$

statt mit Ammoniak mit Aethylamin, so entsteht Aethylacetamid, $C_2H_3O\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$.

Aceton, $\left\{\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right.$. Das Aceton bildet sich, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen werden, oder wenn die Dämpfe von Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

Es ist im rohen Holzgeiste enthalten und kann synthetisch auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Wenn Zinkmethyl und Acetylchlorid aufeinander wirken:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2\left.\begin{matrix}COCH_3\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn + 2\left\{\begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

2. Wenn Natriummethyl auf Kohlenoxid einwirkt:

$$2NaCH_3 + CO = \left\{\begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Na_2.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 56° siedet. Mit Natriumhydrosulfit vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu einer krystallisirbaren Verbindung. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in secundären Propylalkohol.

Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

Der primäre Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ ist in kleiner Menge im Fuselöl der Weintrebern enthalten; er siedet bei 96° und unterscheidet sich vom Aethylalkohol, mit dem er grosse Aehnlichkeit besitzt, dadurch, dass er nicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist; die primären Propylverbindungen sind noch wenig untersucht; die bis jetzt dargestellten zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen. Bei der Oxidation liefert der Propylalkohol Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$. Gewöhnlich stellt man diese Säure

aus Propionitril dar (s. Seite 278); sie entsteht ferner durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumäthyl:

$$CO_2 + C_2H_5 = C_3H_5NaO_2$$

Die Propionsäure ist der Essigsäure sehr ähnlich; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältnisse, wird durch Calciumchlorid aus dieser Lösung abgeschieden.

Der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol $C\begin{cases}(CH_3)_2\\H\\OH\end{cases}$ siedet bei 84°; erhitzt man denselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Isopropyljodid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Glycerin dar. Glycerin $C_3H_8O_3$ ist ein dreiwerthiger Alkohol; erhitzt man dasselbe mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, so tritt folgende Reaction ein:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

Bringt man das secundäre Propyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammen, so bildet sich Propylwasserstoff C_3H_8, ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. Dasselbe wird im Lichte von Chlor angegriffen und es entsteht als erstes Substitutionsproduct das primäre Propylchlorid; bei dieser Umwandlung finden also folgende Reactionen statt:

$$1.\begin{cases}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{cases} + H_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases} + HJ$$

$$2.\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_3\end{cases} + Cl_2 = \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2Cl\end{cases} + HCl$$

Erhitzt man dieses Propylchlorid mit Natriumacetat, so erhält das Propylacetat $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, welches mit Kalilauge gekocht, primären Propylalkohol und Kaliumacetat giebt.

Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

Wird Aethyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt, so bilden sich Zinkjodid und der Kohlenwasserstoff C_4H_{10}, der dieser Bildungsweise nach, Diäthyl genannt wird. Das Diäthyl oder der normale Butylwasserstoff ist ein farbloses

$$C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ HO\end{matrix}\right. + HJ = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ J\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}CO\,CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} + H_2 = C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\\ HO\end{matrix}\right.$$

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\ CH_2\\ CH_2\,Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + KHO = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\ H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ K\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ J\end{matrix}\right. + Zn = ZnJ_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

$$C_4H_{10} + 2Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ Cl \end{matrix}\right\} + KHO = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

$$\left(\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ Na \end{matrix}\right\} O\right)_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)_2 + SH_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + SNa_2O_4 + (H_2O)_3.$$

$$C_4H_{10}O_4 = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 + 2HJ = \left.\begin{matrix} C_4H_6 \\ H_2 \\ J_2 \end{matrix}\right\} + 4(H_2O + 3(J_2))$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ J \end{matrix}\right\} + KHO = \left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O + JK.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} + KCN = \left.\begin{matrix} CH_2(CH_3)_2 \\ CN \end{matrix}\right\} + JK.$$

Gas, welches sich bei 0° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche das specifische Gewicht 0,600 hat und die leichteste von allen bekannten Flüssigkeiten ist. Derselbe Kohlenwasserstoff findet sich in Auflösung im flüchtigsten Theile des amerikanischen Steinöles und dem Destillationsproducte der Steinkohlen. Von Chlor wird er im Lichte angegriffen und man erhält als erstes Substitutionsproduct Butylchlorid C_4H_9Cl, aus welchem man durch doppelte Zersetzung Butylalkohol und andere Butylverbindungen darstellen kann. Der vom Diäthyl sich ableitende Butylalkohol ist noch wenig untersucht; bei der Oxidation liefert er Butylaldehyd und Buttersäure $\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}\right.$; dieselbe Säure findet sich neben Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter und ist ausserdem im Johannisbrote, in den Tamarinden und im Schweisse aufgefunden worden; in grösserer Menge bildet sie sich, wenn eine Lösung von Rohrzucker mit faulem Käse und Kreide gemischt längere Zeit einer Temperatur von 30° ausgesetzt wird. Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach ranziger Butter riecht und bei 160° siedet; das Aethylbutyrat oder der Buttersäureäther $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ hat einen angenehmen Obstgeruch und dient zur Bereitung von künstlichem Rum.

Der secundäre Butylalkohol oder das Aethylmethylcarbinol $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\\OH\end{matrix}\right.$ wird durch Reduction des Erythrits, eines vierwerthigen Alkohols erhalten (siehe Seite 340).

Im Fuselöle aus Runkelrübenmelasse kommt der Gährungsbutylalkohol $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CH_2OH\end{matrix}\right.$ vor; derselbe riecht nach Fuselöl, siedet bei 109° und zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylalkohol.

Bei der Oxidation liefert der Gährungsbutylalkohol die Isobuttersäure $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$; dieselbe siedet bei 153°, ist der gewöhnlichen Buttersäure sehr ähnlich, riecht aber nicht so unangenehm. Dieselbe Säure erhält man, wenn man das secundäre Propyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt und das so entstehende Isobutyronitril $\left\{\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\CN\end{matrix}\right.$ mit weingeistiger Kalilösung kocht:

$$\begin{cases}CH(CH_3)_2\\CN\end{cases} + KHO + H_2O = \begin{cases}CH(CH_3)_2\\CO_2K\end{cases} + NH_3$$

Sie entsteht ferner, wenn man in der Essigsäure an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff zweimal die Gruppe Methyl einführt (s. Seite 265).

Der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol $C\begin{cases}(CH_3)_3\\OH\end{cases}$, dessen Bildungsweise aus Chloracetyl und Zinkmethyl schon oben erwähnt wurde, bildet im wasserfreien Zustande weisse farblose Krystalle, welche geistig und zugleich nach Kampher riechen. Erhitzt man das Jodid derselben mit Zink und Wasser, so erhält man den Kohlenwasserstoff $C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{cases}$, das Trimethylformen, ein Gas, welches sich vom isomeren Diäthyl dadurch unterscheidet, dass es sich erst bei — 15° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Die Constitution der Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff wird durch nachstehende aufgelöste Formeln noch deutlicher:

Diäthyl oder normaler Butylwasserstoff	Normaler Butylalkohol	Secundärer Butylalkohol	Buttersäure
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
|	|	|	|
CH_2	CH_2	$CHOH$	CH_2
|	|	|	|
CH_3	CH_2OH	CH_3	CO_2H
Trimethylformen	**Gährungsbutylalkohol**	**Tertiärer Butylalkohol**	**Isobuttersäure**
CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3
\ /	\ /	\ /	\ /
CH	CH	COH	CH
|	|	|	|
CH_3	CH_2OH	CH_3	CO_2H

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 2Na = \left.\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 2H.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2Na \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + (CH_3J)_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + (NaJ)_2.$$

$$\left(\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \end{matrix}\right\}\Big)_2 + Zn\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{matrix}\right\}C + Zn(OH)_2 + \frac{C_2H_5}{C_2H_5}$$

$$C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O_4 + C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O = C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ C_5 H_{11} \end{matrix} \Big\} O + 3 H_2 O_4$$

$$\left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ J \end{matrix} \right)_4 + Zn_2 + \left(H Cl \right)_4 = \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \right)_4 H_{2n} Cl_2 + (Zn J)_2$$

$$3 J_5 + \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ H \end{matrix} \Big\} O \right)_5 = \left(C_5 \begin{matrix} H_{11} \\ J \end{matrix} \right)_5 + 3 H_2 O_4 + H_2 O$$

$$C_{20} H_{21} Cl + KHO = C_{10} \begin{matrix} H_{21} \\ H \end{matrix} \Big\} O + KCl.$$

Verbindungen mit fünf Atomen Kohlenstoff.

Wie in dem Abschnitte über Isomerie schon erwähnt wurde, können drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_{12} existiren; von diesen ist bis jetzt nur Einer bekannt, welcher die Constitution $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{cases}$ hat.

Der Ausgangspunkt für die aus diesem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Verbindungen ist der Amylalkohol $\begin{cases} CH(CH_3)_2 \\ C_2H_4OH \end{cases}$ $= C_5H_{12}O$ ein Hauptbestandtheil des Fuselöls des Kartoffel- und Fruchtbranntweins; er ist eine farblose Flüssigkeit, welche angenehm durchdringend riecht, etwas in Wasser löslich ist und bei 132° siedet; bei — 20° erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Natrium und Kalium lösen sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natrium- oder Kaliumamylat. Mit Schwefelsäure bildet er Amylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} SO_4$; destillirt man dieselbe mit Amylalkohol, so erhält man den bei 176° siedenden Diamyläther.

Amylwasserstoff, C_5H_{12}, ist eine flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 34° siedet; sie bildet sich, wenn Amyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammenbringt und ist im amerikanischen Steinöl und den Destillationsproducten der Steinkohlen enthalten. Durch Einwirkung von Chlor erhält man daraus Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$, welche Verbindung man auch aus dem Amylalkohol auf dieselbe Weise erhalten kann, wie Aethylchlorid aus Aethylalkohol. Die Darstellung des Amylbromides und Jodides ist ebenfalls ganz analog den entsprechenden Aethylverbindungen.

Diamyl, $\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\}$ oder $C_{10}H_{22}$, bildet sich durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid:

$$2\,C_5H_{11}J + 2\,Na = C_{10}H_{22} + 2\,NaJ;$$

es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158° siedet und von Chlor leicht in Decatylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$, verwandelt wird; ersetzt man darin das Chlor durch Hydroxyl, so erhält man den Decatylalkohol, eine farblose ölige Flüssigkeit, welche angenehm

wie die Blumen des wohlriechenden Seidelbastes (*Daphne odorata*) riecht.

Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und findet sich namentlich in der Baldrianwurzel; zur Darstellung oxidirt man Amylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser ziemlich löslich ist und durchdringend nach faulem Käse riecht. Das Amylvalerat oder Valeriansäure-Amyläther $\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$ kommt im Handel unter dem Namen Aepfelöl vor.

Verbindungen mit sechs bis zehn Atomen Kohlenstoff.

Der Hexylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$, ist ebenfalls in kleiner Menge in dem Fuselöl des Weintrebernbranntweins aufgefunden worden. Die beste Quelle, um Hexylverbindungen darzustellen, ist der Hexylwasserstoff, welcher sich in grösserer Menge in den leichter flüchtigen Antheile des Steinöls aus Pennsylvanien findet. Dieses Steinöl ist der Hauptsache nach ein Gemisch dieser homologen Kohlenwasserstoffe, und man hat bis jetzt fünfzehn derselben vom Aethylwasserstoff, C_2H_6, bis zum Pentadecatylwasserstoff, $C_{15}H_{32}$, darin nachgewiesen. Die untersten Glieder bis zum Butylwasserstoff, C_4H_{10}, sind für gewöhnlich gasförmig, lösen sich aber leicht in den höher siedenden auf; der Siedepunkt steigt regelmässig mit dem Kohlenstoffgehalte; die kohlenstoffreichsten sind bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande dargestellt, ein Gemisch derselben ist das Paraffin, eine feste, weisse, krystallinische Substanz, welche in den Destillationsproducten der Steinkohle und bituminösen Schiefer, sowie in einigen Steinölen, namentlich dem von Canada, sich findet. Alle diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie von oxidirenden Körpern, wie concentrirter Salpetersäure, sowie von Schwefelsäure kaum angegriffen werden, weshalb man sie leicht von anderen Substanzen, welche sie begleiten, durch Behandeln mit starken Säuren befreien kann. Den Hexylwasserstoff erhält man aus dem Steinöl durch fortgesetzte fractionirte Destillation als eine wasserhelle, leichte, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 68° siedet und schwach ätherisch riecht. Chlor wirkt leicht darauf ein und giebt als erstes Substitutions-

product Hexylchlorid, $C_6H_{13}Cl$; erhitzt man dasselbe in zugeschmolzenen Röhren mit Essigsäure und Kaliumacetat, so erhält man Hexylacetat oder Essigsäure-Hexyläther, eine angenehm nach Bergamottbirnen riechende Flüssigkeit:

$$C_6H_{13}Cl + KC_2H_3O_2 = C_6H_{13}, C_2H_3O_2 + KCl.$$

Durch kochende Kalilauge wird dieselbe zersetzt unter Bildung von Kaliumacetat und Hexylalkohol:

$$C_6H_{13}, C_2H_3O_2 + KOH = C_6H_{13}OH + KC_2H_3O_2.$$

Der Hexylalkohol siedet bei 150° und hat grosse Aehnlichkeit mit dem Amylalkohol.

Auf dieselbe Weise hat man aus dem gegen 100° siedenden Heptylwasserstoff C_7H_{16} den Heptylalkohol und andere Heptylverbindungen dargestellt.

Unter den Octylverbindungen ist der secundäre Alkohol das Methyl-Hexylcarbinol $C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \\ H \\ OH \end{matrix}\right.$ am besten erforscht. Diese Verbindung bildet sich, wenn Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt wird. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 181° siedet. Das Chlorid $C_8H_{17}Cl$ riecht angenehm nach Orangen.

Von den fetten Säuren, welche zu dieser Gruppe gehören, kommen Capron, Capryl und Caprinsäure in der Butter, im Cocosnussöl und anderen Fetten vor. Der sogenannte Oenanthäther, eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation von Wein erhalten wird und demselben den weinigen Geruch verleiht, ist ein Gemisch verschiedener Aetherarten, namentlich der Aethylverbindungen der Capryl- und Caprinsäure. Die Oenanthylsäure bildet sich bei der Oxidation von Heptylalkohol, von Ricinusöl und anderen Fetten. Die Pelargonsäure ist im flüchtigen Oele von *Pelargonium roseum* enthalten.

Verbindungen mit mehr als zehn Atomen Kohlenstoff.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{32}O$, findet sich als Palmitinsäure Cetyläther im Wallrath; das chinesische Wachs besteht aus dem Cerotinäther des Cerylalkohols $C_{27}H_{56}O$, und das Bienenwachs aus dem Palmitinäther des Myricylalkohols $C_{30}H_{62}O$. Aus diesen Aetherarten werden die Alkohole durch Kochen mit Kalilauge

erhalten. Alle drei sind feste krystallinische Körper, welche sich in ihren Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich verhalten.

Die fetten Säuren mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. Die Laurinsäure kommt im fetten Lorbeeröl und die Myristinsäure in der Muskatbutter vor. Palmitinsäure und Stearinsäure sind in der Natur sehr verbreitet und Hauptbestandtheile der meisten festen Fette. Die gewöhnlichen Stearinkerzen bestehen aus einem Gemisch dieser zwei Säuren.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoffbasen.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man, wie schon erwähnt, die Stickstoffbasen oder Amine. Man theilt dieselben ein in:

1) Primäre Amine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Radical ersetzt ist, wie Aethylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

2) Secundäre Amine, wie Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchen 2 Alkoholradicale enthalten sind.

3) Tertiäre Amine oder Ammoniak, welche an der Stelle von Wasserstoff 3 Alkoholradicale enthalten, z. B. Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindungen sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen alkalische Reaction. Die Bildung derselben kann auf verschiedene Weise stattfinden.

1) Durch Erhitzen eines Aethers der Cyansäure, $\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O$, z. B. Aethylcyanat, $\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, mit Aetzkali erhält man ein primäres Amin:

$$\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N + K_2CO_3.$$

1) Die Nitrile der fetten Säuren verbinden sich mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens:

$$C_3H_5N + 2H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Aus Acetonitril entsteht Propylamin.

3) Die Jodide der Alkoholradicale geben mit Ammoniak erhitzt Jodwasserstoff und ein Amin, welche bei letzterem sich zu einem Salz verbinden:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Wird das so erhaltene Aethylamin wieder mit Aethyljodid erhitzt, so wird ein zweites Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, und man erhält Diäthylamin:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = HJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Diäthylamin derselben Reaction unterworfen giebt Triäthylamin. Wie Ammoniak sich direct mit Jodwasserstoff vereinigt zu Ammoniumjodid, so verbinden sich die tertiären Amine mit Aethyljodid zu Tetraäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$.

Diese Reactionen verlaufen indess nicht so einfach, wie hier angenommen ist, sondern, wenn man ein Alkoholjodid mit Ammoniak erhitzt, bilden sich neben dem primären Amin auch die anderen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Salze der Amine werden durch Aetzkali zersetzt, und die Basen werden frei; auf Tetraäthylammoniumjodid sowie analoge Verbindungen aber hat Kalilauge keine Einwirkung; feuchtes Silberoxid zersetzt diese Jodide und erzeugt ein Hydroxid:

$$(C_2H_5)_4NJ + \left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}O = (C_2H_5)_4\left.\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\right\}O + AgJ$$

Diese Hydroxide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, lösen sich leicht in Wasser zu stark alkalischen und ätzenden Flüssigkeiten, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Aetzkali geben, und wie dieses schön krystallisirte Salze bilden.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radicale auf ein primäres Amin einwirkt. Alle Stickstoffbasen geben mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, und ihre schwefelsauren Salze verbinden sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, welche isomorph mit dem gewöhnlichen Alaun sind. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten dieser Basen nebst Formel und Siedepunkt aufgeführt:

Primäre Amine.

			Siedepunkt.
Methylamin	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	unter	0°
Aethylamin	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	18,7°
Propylamin	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	49,7°
Butylamin	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	69°
Amylamin	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	94°
Hexylamin	$\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	126°
Heptylamin	$\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	146°
Octylamin	$\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	. . . . .	170°

Secundäre Amine.

		Siedepunkt.
Dimethylamin	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$	8,5°
Methyläthylamin	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$	—
Diäthylamin	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$	57,5°
Diamylamin	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$	170°

Tertiäre Amine.

		Siedepunkt.
Trimethylamin	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$	4,5°
Triäthylamin	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$	91°
Diäthylamylamin	$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	154°
Triamylamin	$\left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	257°
Methyläthylamylamin	$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$	135°

Ausser diesen Basen, welche primäre Radicale enthalten, kennt man auch solche mit secundären Radicalen, dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den ersteren, sind aber noch wenig untersucht.

Wenn man diese Verbindungen vergleicht, so sieht man, dass in vielen Fällen mehrere Basen dieselbe procentige Zusammensetzung haben; so ist C_3H_9N die empirische Formel für Trimethylamin, Aethylmethylamin und Propylamin. Man kann aber die Constitution einer solchen Verbindung sehr leicht fest-

stellen, wenn man dieselbe so lange mit Aethyljodid oder einem anderen Alkoholjodid behandelt, bis die flüchtige Ammoniakbase in die nichtflüchtige Ammoniumbase verwandelt ist und durch die Analyse dann findet, wieviel Wasserstoffatome durch das Alkoholradical ersetzt worden sind.

Phosphorbasen.

Die Verbindungen besitzen eine ähnliche Constitution wie die Amine; wie die letzteren sich vom Ammoniak ableiten, so lassen sich die letzteren Phosphorwasserstoff beziehen. Man kennt bis jetzt nur tertiäre Phosphine und Phosphoniumbasen.

Triäthylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}P$, erhält man, wenn Zinkäthyl mit Phosphortrichlorid zusammengebracht wird, wobei Aethyl und Chlor ihre Plätze austauschen; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 127,5° siedet und einen durchdringenden Geruch hat, der in verdünntem Zustande angenehm hyacinthenartig ist. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, häufig unter Entzündung, und mit Schwefel und Chlor, wodurch es sich von den Stickstoffbasen unterscheidet. Mit Säuren verbindet es sich wie Ammoniak direct zu Salzen, welche nur schwer krystallisiren. Mit Aethyljodid vereinigt es sich zu Tetraäthylphosphoniumjodid $(C_2H_5)_4PJ$, einem weissen, krystallinischen Salze, aus welchem durch feuchtes Silberoxid das stark ätzende und alkalische Teträthylphosphoniumhydroxid entsteht.

Arsenbasen.

Die Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen verhalten sich etwas verschieden von den vorhergehenden; man kann dieselben vom Arsenchlorid ableiten, in welchem das Chlor zum Theil oder ganz durch Alkoholradicale ersetzt ist. So kennt man folgende Methylverbindungen:

$As\,CH_3\,CH_3\,CH_3$	Trimethylarsin
$As\,CH_3\,CH_3\,Cl$	Arsendimethylchlorid
$As\,CH_3\,Cl\;\;Cl$	Arsenmonomethyldichlorid
$As\,Cl\;\;Cl\;\;Cl$	Arsentrichlorid.

Wie im Arsenchlorid das Chlor durch andere Elemente ersetzt werden kann, so kann dies auch in den zwei anderen Chloriden statthaben, und dieselben verhalten sich in ihren Reactionen wie die Chloride arsenhaltiger Radicale; das Arsendimethyl ist einwerthig und Arsenmonomethyl zweiwerthig. Die oben angeführten Verbindungen verbinden sich direct mit einem Molecül Chlor, ähnlich wie Phosphortrichlorid sich damit zu Phosphorpentachlorid vereinigt und ähnlich wie dieses zerfallen sie beim Erhitzen, wobei aber Methylchlorid austritt:

$$As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl, Cl_2 = AsCH_3Cl_2 + CH_3Cl.$$

Man kann so vom Trimethylarsin leicht zu Arsendimethyl und Arsenmonomethyl übergehen.

Trimethylarsin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet; man erhält es durch Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Arsen und Natrium. Es verbindet sich direct mit Methyljodid zu Tetramethylarsoniumjodid, aus der man das stark alkalische Hydroxid leicht erhalten kann. Dem Triäthylphosphin ähnlich verbindet sich das Trimethylarsin direct mit Chlor und Sauerstoff.

Arsendimethylverbindungen.

Die Bildung des Arsendimethylchlorids ist schon oben angegeben; erhitzt man dasselbe mit Zinn, so erhält man das freie Radical Arsendimethyl oder Kakodyl, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$, eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destillirt man Kaliumacetat mit arseniger Säure, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt, welche hauptsächlich aus Kakodyloxid besteht und etwas freies Kakodyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist.

Dieselbe besitzt wie alle hierher gehörigen flüchtigen Verbindungen einen durchdringenden, furchtbar widerlichen Geruch und ist äusserst giftig; vermittelst dieser Reaction kann man die geringste Menge von Arsentrioxid nachweisen. Bei langsamer Oxidation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Krystalle bildet, geruchlos und nicht giftig ist. Die Kakodylsäure ist in Wasser löslich und bildet krystallisirbare Salze.

Antimonbasen.

Dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den Arsenbasen. Destillirt man Aethyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium, so erhält man das Triäthylstibin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Sb$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158,5° siedet und sich an der Luft von selbst entzündet. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

Wismuthbasen.

Das Triäthylbismuthin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bi$, entsteht, wenn Jodäthyl auf Wismuthkalium einwirkt. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und an der Luft sich entzündet.

Verbindungen der Alkoholradicale mit Bor und Silicium.

Von diesen Verbindungen sind nur die Aethylverbindungen genauer untersucht.

Boräthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bo$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 95° siedet, einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, sich an der Luft entzündet und mit schön grüner Flamme brennt. Zur Darstellung dieses Körpers mischt man Aethylborat mit Zinkäthyl, wobei Boräthyl und Zinkäthylat entstehen:

$$1\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BoO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Bo + 3\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Siliciumäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Si$, wird erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und bei 150° siedet.

Von Chlor wird es unter Salzsäureentwickelung angegriffen und als erstes Chlorsubstitutionsproduct erhält man das einfachgechlorte Siliciumäthyl, $SiC_8H_{19}Cl$, eine bei 185° siedende Flüssigkeit, welche sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals verhält, indem es mit Kaliumacetat erhitzt einen Aether der Essigsäure giebt, welche, mit weingeistiger Aetzkalilösung gekocht, sich in einen alkoholartigen Körper verwandelt. Hiernach muss man das Siliciumäthyl als Nonylwasserstoff betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Siedepunkt
Nonylwasserstoff	C_9H_{20}	137°
Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$	196°
Nonylacetat	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	210°
Nonylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	—
Siliciumäthyl oder Siliconony lwasserstoff	SiC_8H_{20}	150°
Siliconony lchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	185°
Siliconony lacetat	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	211°
Siliconony lalkohol	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	190°

Der Siliconony lalkohol ist eine farblose, nach Kampfer riechende Flüssigkeit.

Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Dieser wichtige Körper, welcher im Vorhergehenden schon öfter erwähnt worden ist, bildet sich,

wenn Zink mit Jodäthyl erhitzt wird, wobei zuerst eine nicht flüchtige, krystallisirte Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn$, entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn.$$

Das Zinkäthyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme, unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxid, verbrennt. Tritt Sauerstoff nur allmälig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat, $\left.\begin{matrix}Zn\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$. Wasser zersetzt es rasch, wobei sich Zinkhydroxid ausscheidet und Aethylwasserstoff entweicht. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt; Beispiele hiervon sind im Vorhergehenden schon öfter erwähnt. Zinkmethyl und Zinkamyl haben grosse Aehnlichkeit mit dem Zinkäthyl. Von den Verbindungen der Alkoholradicale mit den übrigen Metallen besitzen die des Aluminiums, Bleies und Zinns grosse Aehnlichkeit mit den Zinkverbindungen.

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}H_9$, und Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}H_9$, sind farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeiten, welche ausserordentlich giftig sind und sich an der Luft nicht von selbst entzünden.

Natriumäthyl, C_2H_5Na. Natrium wirkt leicht auf Zinkäthyl ein; es scheidet sich Zink ab, und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl; es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlendioxid verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_3H_5NaO_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise und ist ebenfalls nur in Verbindung mit Zinkäthyl bekannt; ganz dasselbe Verhalten zeigen die Methylverbindungen der Alkalimetalle.

Verbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale.

Wie schon früher erwähnt, sind die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} nicht gesättigte Verbindungen; in denselben sind noch zwei der Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs frei; dieselben vereinigen sich daher direct mit 2 Atomen Chlor, Brom u. s. w. sowie mit einem Molecül einer Säure und gehen dadurch in gesättigte Verbindungen über.

Das Anfangsglied der Reihe, das Methylen, ist unbekannt, aber einige seiner Verbindungen wie Methylenjodid u. s. w. sind dargestellt.

Aethylen, C_2H_4. Das Aethylen oder ölbildende Gas ist schon unter Kohlenstoff beschrieben worden; es bildet sich bei der trocknen Destillation von Steinkohle und vielen anderen organischen Körpern. Am besten stellt man es aus Aethylalkohol dar, welchen man mit seinem vierfachen Volum Schwefelsäure vermischt und dazu so viel Sand zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht, wodurch das Ueberschäumen, welches sonst eintreten würde, vermieden wird. Beim Erhitzen treten aus dem Alkohol die Elemente des Wasser aus, und Aethylen entweicht als Gas. Das Aethylen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe und deren Wasserstoffsäuren und im letztern Falle entstehen Aethylchlorid, -Bromid oder -Jodid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, indem sich Aethylschwefelsäure bildet.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$. Mischt man Aethylen mit Chlorgas, so vereinigen sie sich zu einer öligen, farblosen Flüssigkeit, dem Aethylendichlorid, welches bei 82,5° siedet, unlöslich in Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether auflöst.

Wirkt ein Ueberschuss von Chlor auf Aethylenchlorid, so entstehen Chlorsubstitutionsproducte, deren letztes Glied Trichlorkohlenstoff, C_2Cl_6, ist, dieselbe Verbindung, welche man durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid erhält. Mit weingeistiger Kalilösung erwärmt tritt aus dem Aethylendichlorid Salzsäure aus, und es entsteht zuerst Vinylchlorid, C_2H_3Cl, welchem bei weiterer Einwirkung von Aetzkali nochmals Salzsäure entzogen wird, so dass Acetylen, C_2H_2 entsteht.

Das Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen und Brom; es ist eine dem Chlorid

ähnliche Flüssigkeit, welche bei 129° siedet. Schwieriger vereinigt sich das Aethylen mit Jod; um das Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$, darzustellen, muss man das Gas über erwärmtes Jod leiten oder die Einwirkung im Sonnenlichte vor sich gehen lassen. Das Jodid ist ein fester Körper, welcher in weissen Nadeln krystallisirt.

Aethylenalkohol oder Aethylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ Silberacetat wirkt auf Aethylenjodid lebhaft ein, und es entsteht Aethylendiacetat, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$:

$$C_2H_4\begin{cases}J\\J\end{cases} + 2\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\Big\}O = 2\begin{matrix}J\\Ag\end{matrix}\Big\} + C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$

Dieser Aether wird durch Kochen mit Baryt oder Kalilösung zersetzt, und es entsteht der Aethylenalkohol, eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche süss schmeckt und sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischt. Der Aethylenalkohol hat bei 0° das specifische Gewicht 1,125 und siedet bei 197,5°; er ist leicht oxidirbar; bringt man die wässerige Lösung mit Platinschwarz zusammen, so entsteht Glycolsäure:

$$\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + O_2 = H_2O + \begin{cases}CH_2OH\\COOH\end{cases}$$

Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von schwacher Salpetersäure in der Kälte; beim Erwärmen wird Oxalsäure gebildet:

$$\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} + 2\,O_2 = 2\,H_2O + \begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Wie man sieht, sind diese Reactionen genau analog der Bildung von Essigsäure aus Alkohol; aber während der Alkohol des einwerthigen Aethyls nur eine einbasische Säure liefert, giebt der zweiwerthige Aethylenalkohol eine einbasische und eine zweibasische Säure. Auch der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal, $C_2H_2O_2$, ist bekannt, welche aus dem Glycol durch Austritt von vier Atomen Wasserstoff entsteht. Natrium wirkt auf Glycol leicht ein, wobei der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Metall ersetzt wird und man die Verbindungen

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\ONa\end{cases} \text{ und } C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$$

erhält. Durch Einwirkung eines Alkoholjodids erhält man daraus die Aether des Glycols, z. B. Diäthylglycol, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} + (NHO_3)_2 = \left.\begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix}\right\} + (H_2O)_2 + N_2O_3.$$

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} + (NHO_3)_4 = \left.\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right\} + (H_2O)_4 + (N_2O_3)_2$$

$= \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Substanz ist isomer mit Acetal (s. S. 283), welches sich vom Aldehyd ableitet. Wird Glycol mit Salzsäure erhitzt, so wird ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und man erhält das Aethylenchlorhydrin, $C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$. Dieselbe Verbindung bildet sich durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = H_2O + C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4 + \left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

Erhitzt man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, so erhält man Aethylendichlorid:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. + PCl_5 = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. + HCl + POCl_3.$$

Wie man sieht, verhält sich das Glycol dem Aethylalkohol völlig analog, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass es als Verbindung eines zweiwerthigen Radicals, zwe Chloride, zwei Aether derselben Säure u. s. w. bildet.

So kennen wir zwei Acetate:

Glycolmonacetat	Glycoldiacetat
$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OH \end{matrix}\right.$	$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \end{matrix}\right.$

und zwei Aethyläther:

Monäthylglycol	Diäthylglycol
$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}\right.$	$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.$

Aethylenoxid, C_2H_4O. Aetzkali wirkt heftig auf Aethylenchlorhydrin ein, es entzieht demselben die Elemente der Salzsäure und bildet Aethylenoxid:

$$C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right. + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

Dasselbe ist eine farblose, bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Diese Verbindung ist stark basisch und verbindet sich direct mit Säuren zu einem Glycoläther, z. B.:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OC_2H_3O \\ OH \end{matrix}\right.$$

Aus den Lösungen vieler Metallsalze fällt es Hydroxide, z. B.

$$2\,C_2H_4O + CuCl_2 + (H_2O)_2 = 2\,C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + CuH_2O_2.$$

Auch mit Ammoniak und den Aminen verbindet es sich direct und bildet eine Reihe von Verbindungen, welche alle stark basische Eigenschaften haben. Ferner vereinigt es sich mit Wasser zu Glycol und mit Glycol selbst, wobei Polyäthylenglycole entstehen, wie:

$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} \text{ Diäthylenalkohol,}$$

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\O\\OH\end{cases} \text{ Triäthylenalkohol u. s. w.}$$

Das Aethylenoxid ist isomer mit Aldehyd, und wie dieses verbindet es sich mit Wasser und erzeugt Aethylalkohol. Schon früher wurde erwähnt, dass man im Aldehyd ein zweiwerthiges Radical, das Aethyliden, annehmen kann, welches isomer mit Aethylen ist. Der Unterschied zwischen diesen zwei Reihen ist leicht einzusehen; im Aethylen sind mit jedem Kohlenstoffatome zwei Atome Wasserstoff; im Aethyliden ist ein Kohlenstoffatom mit einem, das andere mit drei Wasserstoffatomen vereinigt, und wir haben daher folgende zwei isomere Reihen:

Aethylidenreihe		Aethylenreihe	
Aldehyd	$\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$	Aethylenoxid . .	$\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}O$
Aethylidenchlorid .	$\begin{cases}CH_3\\CHCl_2\end{cases}$	Aethylenchlorid .	$\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$
Acetal	$\begin{cases}CH_3\\CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}\end{cases}$	Diäthylglycol . .	$\begin{cases}CH_2OC_2H_5\\CH_2OC_2H_5\end{cases}$

Die Verbindungen des Aethylens mit den Elementen der Stickstoffgruppe sind sehr zahlreich; das zweiwerthige Aethylen ersetzt 2 Atome Wasserstoff in 2 Molecülen Ammoniak oder den Aminen der Alkoholradicale und erzeugt so primäre, secundäre und tertiäre Diamine und Ammoniumverbindungen, ganz entsprechend wie das Aethyl. Die Aethylendiamine sind flüchtige Basen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylendibromid erhält. Man kennt ferner Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens.

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_4 \left.\begin{matrix} O \\ NH_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

$$C_2H_4O + H_2O = C_2H_4 \left\{\begin{matrix} OH \\ OH. \end{matrix}\right.$$

$$C_2H_4O + 2H = C_2 \left.\begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

$$C_2H_2Br_2 + 2(NH_3) = N_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + 2(HBr)$$

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n}+2$.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich dem Aethylen ganz analog:

1. Aus den einwerthigen Alkoholen, welchen man durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, z. B.:

$$C_5H_{12}O - H_2O = C_5H_{10}$$

2. Aus den einwerthigen Chloriden, Jodiden u. s. w. durch Austritt von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w.:

$$C_6H_{13}J + KOH = C_6H_{12} + KJ + H_2O$$

Die secundären und tertiären Verbindungen sind besonders zu diesen Zersetzungen geneigt.

3. Bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen; sie bilden daher einen Hauptbestandtheil des Steinkohlen- und Holztheers. Ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vereinigt sich wie das Aethylen direct mit den Elementen der Chlorgruppe; ein jeder bildet ein Glycol oder zweiwerthigen Alkohol:

Sie gehen ebenfalls directe Verbindung mit den Wasserstoffsäuren ein; während aber Aethylen in diesem Falle primäre Verbindungen giebt, erhält man aus den anderen Kohlenwasserstoffen secundäre oder auch tertiäre Chloride, Jodide u. s. w. Die Ursache, warum bei der Addition dieser Säure keine primäre Verbindungen entstehen, ist einfach die, dass von den zwei freien Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs die eine sich am einen Endgliede der Atomkette, und die zweite am nächsten Kohlenstoffatome befindet:

$$\underset{\text{Propylen}}{\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix}} + \begin{Bmatrix} J \\ H \end{Bmatrix} = \underset{\text{Secundäres Propyljodid}}{\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CHJ \\ CH_3 \end{Bmatrix}}$$

$$\underset{\text{Amylen}}{\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CH \\ CH_2 \end{Bmatrix}} + \begin{Bmatrix} Cl \\ H \end{Bmatrix} = \underset{\text{Secundäres Amylchlorid}}{\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CHCl \\ CH_3 \end{Bmatrix}}$$

Aus demselben Grunde geben die Glycole mit Ausnahme von Aethylglycol bei der Oxidation nur eine einbasische Säure.

$$\begin{matrix}\text{Propylglycol} & & \text{Milchsäure} \\ \begin{cases}CH_3\\CHOH\\CH_2OH\end{cases} + O_2 & = & \begin{cases}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{cases} + H_2O\end{matrix}$$

Die Glycole bilden wie Aethylalkohol zwei Reihen von Aether und ein Chlorhydrin, welches mit Aetzkali das betreffende Oxid giebt. Diese Oxide verbinden sich mit Wasserstoff im Entstehungszustande zu secundären Alkoholen und die Alkohole selbst werden von Jodwasserstoff in secundäre Jodide übergeführt:

$$\text{Propylglycol}$$
$$\begin{cases}CH_3\\CHOH\\CH_2OH\end{cases} + 3\begin{cases}J\\H\end{cases} = \begin{cases}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{cases} + H_2O + J_2$$

Der Theorie nach können bei diesem Kohlenwasserstoff eine grosse Anzahl von Isomerien auftreten; dieselben sind aber noch wenig untersucht. So kennt man zwei Butylene C_4H_8, welche den zwei isomeren C_4H_{10} (s. Seite 290) entsprechen:

$$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH\\CH_2\end{cases} \qquad C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2\end{cases}$$

Das erste dieser Butylene entsteht aus dem secundären Butylalkohol; es siedet bei $+ 3^0$ und verbindet sich mit Jodwasserstoff wieder zu secundärem Butyljodid. Das zweite Butylen, welches bei $- 7^0$ kocht, leitet sich vom tertiären Butylalkohol ab und giebt durch Vereinigung mit Jodwasserstoff wieder das tertiäre Jodid. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu einem Chlorhydrin, welches durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Gährungsbutylalkohol verwandelt wird:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3CH_3 & & CH_3CH_3 & & \\ \vee & & \vee & & \\ CCl & + H_2 = & CH & + HCl \\ | & & | & & \\ CH_2OH & & CH_2OH & & \end{array}$$

Die genauer bekannten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} sind folgende:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{matrix}\right\} C - H_2O = C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \\ CH_2 \end{matrix}\right. + H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C - H_2O = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C + H_2O$$

$$\cancel{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}} \quad \cancel{\times\times\times\times} = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} C + CHO =$$

$$\cancel{CH_2 OH} \quad \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CC \\ CH_2 \; OH \end{matrix}$$

		Siedepunkt.
Aethylen . . .	C_2H_4	—
Propylen . . .	C_3H_6	—
Butylen	C_4H_8	+ 3°
Amylen	C_5H_{10}	35°
Hexylen	C_6H_{12}	69°
Heptylen . . .	C_7H_{14}	95°
Octylen	C_8H_{16}	125°
Decatylen . . .	$C_{10}H_{20}$	160°
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275°
Ceroten	$C_{27}H_{54}$	
Melen	$C_{30}H_{60}$	

Die zweiwerthigen Alkohole machen in Betreff ihrer Siedepunkte eine merkwürdige Ausnahme von allen anderen homologen Reihen, indem bei den vier ersten Gliedern der Siedepunkt mit dem steigenden Gehalte an Kohlenstoff niedriger wird. Die bis jetzt dargestellten Glycole sind die folgenden:

		Siedepunkt.
Aethylenalkohol . .	$C_2H_6O_2$	197,5°
Propylenalkohol . .	$C_3H_8O_2$	188°
Butylenalkohol . .	$C_4H_{10}O_2$	183°
Amylenalkohol . .	$C_5H_{12}O_2$	177°
Hexylenalkohol . .	$C_6H_{14}O_2$	207°
Octylenalkohol . .	$C_8H_{18}O_2$	237°

Milchsäurereihe:

Kohlensäure	CH_2O_3
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$
Milchsäure	$C_3H_6O_3$
Butylactinsäure . .	$C_4H_8O_3$
Valerolactinsäure .	$C_5H_{10}O_3$
Leucinsäure	$C_6H_{12}O_3$

Genau wie aus den einwerthigen Alkoholen durch Oxidation die fetten Säuren entstehen, so werden aus den zweiwerthigen Glycolen, indem in ihnen 1 Atom Sauerstoff an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff tritt, eine Reihe einbasischer Säuren erhalten, welche man nach dem am besten untersuchten Gliede die Milchsäurereihe nennt. Wie die Glycole enthalten diese Säuren zweimal die Gruppe HO; dieselbe ist einmal im Car-

boxyl enthalten und das zweitemal mit Kohlenstoff auf dieselbe Weise verbunden, wie im Glycol:

$$\text{Glycol } \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases} \qquad \text{Glycolsäure } \begin{cases} CH_2OH \\ CO\ OH \end{cases}$$

Hieraus erklärt es sich, dass die Säuren dieser Reihe sich halb wie ein Alkohol und halb wie eine Säure verhalten. Man kann z. B. in der Milchsäure den Wasserstoff des Carboxyls durch Alkoholradicale ersetzen und erhält dadurch einen neutralen Aether der Milchsäure; aber man kann ebenso auch an die Stelle des Wasserstoffs im Hydroxyl ein Alkoholradical einführen und erhält so eine ätherartige Verbindung, welche eine ebenso starke Säure ist wie die Milchsäure selbst:

$$\text{Milchsäureäther } \begin{cases} C_2H_4OH \\ CO_2C_2H_4 \end{cases} \qquad \text{Aethylmilchsäure } \begin{cases} C_2H_4OC_2H_5 \\ CO_2H \end{cases}$$

$$\text{Aethylmilchsäureäther } \begin{cases} C_2H_4OC_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

Die Säuren dieser Reihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren, und man kann durch einfache Reactionen die Glieder der zwei Reihen leicht in einander überführen.

Kocht man das Kaliumsalz der Monochloressigsäure mit Kalilauge, so erhält man das Kaliumsalz der Glycolsäure:

$$\begin{cases} CH_2Cl \\ CO_2K \end{cases} + \begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{cases} CH_2OH \\ CO_2K \end{cases} + \begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\Big\}$$

Das Chlor wechselt dabei seinen Platz mit Hydroxyl.

Erwärmt man Glycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht Essigsäure:

$$\begin{cases} CH_2OH \\ CO_2H \end{cases} + 2\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\Big\} = \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases} + H_2O + J_2.$$

Wenn Phosphorchlorid auf Milchsäure einwirkt, so werden die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, und das so erhaltene Lactylchlorid zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure; das Lactylchlorid verhält sich also halb wie das Chlorid eines Alkohols, halb wie ein Säurechlorid:

$$\begin{cases} C_2H_4Cl \\ COCl \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{cases} C_2H_4Cl \\ COOH \end{cases} + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\Big\}.$$

$$1)\ \begin{matrix} CH_2Cl \\ COOK \end{matrix} + KHO = \begin{matrix} CH_2OH \\ COOK \end{matrix} + KCl$$

$$2)\ \left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\} + O_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} O + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} O + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_2H_2Cl_2O \\ Cl \end{matrix}\right\} + POCl_3 + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2Cl_2O \\ Cl \end{matrix}\right\} + H_2O = C_2H_3ClO_2 + HCl.$$

Kohlensäure.

Diese Säure ist nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt; in ihrem chemischen Verhalten weicht sie bedeutend von den höheren Gliedern dieser Reihe ab, was darauf beruht, dass die beiden Hydroxyle mit der Gruppe CO verbunden sind; die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, dieselbe sowie ihre Salze u. s. w. sind schon früher ausführlich beschrieben.

Kohlenoxid, CO, oder Carbonyl, ist eine ungesättigte Verbindung; mit Chlor verbindet es sich direct zu Carbonylchlorid, $COCl_2$, und mit Aetzkali zu Kaliumformat, $\left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$.

Es vereinigt sich ferner bei schwacher Rothgluth mit Schwefeldampf zu Carbonylsulfid, COS, einem farblosen, eigenthümlich riechenden Gas, welches mit Wasser in Kohlendioxid und Wasserstoffsulfid zerfällt.

Sulfocarbonsäure, CH_2S_3. Gerade wie Kohlendioxid sich mit Metalloxiden zu Carbonaten verbindet, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff direct mit Metallsulfiden und bildet eine Reihe von Schwefelsalzen, welche man Sulfocarbonate nennt:

$$CS_2 + K_2S = CK_2S_3.$$

Setzt man zu einer Lösung von Kaliumsulfocarbonat Salzsäure, so scheidet sich die Sulfocarbonsäure als schwere ölige Flüssigkeit aus; dieselbe bildet eine Reihe von Salzen, welche zum Theil krystallisiren, sowie mit den Alkoholradicalen saure und neutrale Aether.

Glycolsäure, $C_2H_4O_3$.

Die verschiedenen Bildungsweisen dieser Säure sind schon oben erwähnt; sie bildet eine krystallinische, zerfliessliche Substanz, welche mit Phosphorchlorid sich in Glycolylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_2\,ClO\\Cl\end{matrix}\right\}$ verwandelt, eine Verbindung, welche identisch mit Monochloracetylchlorid ist und mit Wasser in Monochloressigsäure und Salzsäure zerfällt.

Glycocoll oder Glycolaminsäure, $C_2H_5NO_2$ (Leimzucker). Wird thierischer Leim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man daraus eine süssschmeckende Substanz, den sogenannten Leimzucker; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Monochloressigsäure mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_3 = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$$

Das Glycocoll ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und es findet sich in solchen Verbindungen in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

Milchsäure, $C_3H_6O_3$.

Die Milchsäure findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut und im Magensaft; sie entsteht, wenn man Zuckerlösung mit Kreide und faulem Käse versetzt längere Zeit einer Temperatur von 15 bis 20° aussetzt. Künstlich kann man sie erhalten 1. durch Oxidation von Propylglycol, 2. durch Kochen von Monochlorpropionsäure mit Alkalien, 3. dadurch, dass man Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure vermischt einige Tage stehen lässt:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. + CNH + 2H_2O + HCl = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{matrix}\right. + NH_4Cl.$$

Die reine Milchsäure ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,215 hat und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann, sondern beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser Lactid, $C_3H_4O_2$ (Milchsäureanhydrid), und Dilactylsäure, $C_6H_{10}O_5$, bildet; ein anderer Theil zerfällt dabei in Kohlenoxid, Aldehyd und Wasser. Mit Jodwasserstoff erhitzt wird sie zu Propionsäure reducirt. Die milchsauren Salze oder Lactate krystallisiren gut und sind meistens in Wasser löslich. Das wichtigste ist das Zinklactat, welches in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, $\left.\begin{matrix}C_3H_5O_3\\C_3H_5O_3\end{matrix}\right\}Zn + H_2O$. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung desselben, so wird alles Zink als Zinksulfid gefällt, und man erhält eine wässerige Lösung von reiner Milchsäure, welche man durch Abdampfen concentriren kann.

Alanin, $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$; oder Lactaminsäure entsteht aus Chlorpropionsäure durch Einwirkung von Ammoniak, und wenn Aldehydammoniak mit Blausäure gekocht wird:

$$C_3H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O_2 = C_3H_6O_3 + H_2O.$$

$$C_3H_5\left\{\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}\right\}O + KHO = C_3H_6O_3 + KCO$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CHOH\\CO_2H\end{matrix} + 3H = \begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CO_2H\end{matrix} + 3HO.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4CO\\COOH\end{matrix}\right\} + NH_3 = \left.\begin{matrix}H\\H\\\{C_2H_4\\COOH\}\end{matrix}\right\}N + HO.$$

$$C_2H_3(NH_4)O + CNH + H_2O = \left.\begin{matrix}CH\\H\\\{C_2H_4\\COOH\}\end{matrix}\right\}N + CNH_3$$

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ COOH \end{matrix}\right\} N + NHO_2 = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ COOH \end{matrix}\right\} O + H_2O + N_2.$$

$$C_2H_4O + CNH + H_2O = C_3H_7NO_2.$$

Das Alanin ist dem Glycocoll sehr ähnlich; mit salpetriger Säure zerfällt es ähnlich wie die Aminbasen, indem Milchsäure entsteht:

$$C_3H_7NO_2 + HNO_2 = C_3H_6O_3 + H_2O + N_2.$$

Paramilchsäure oder Fleischmilchsäure. Im Muskelfleisch ist eine Säure enthalten, welche der Milchsäure sehr ähnlich und damit isomer ist. Beide Milchsäuren unterscheiden sich durch die Löslichkeit und Krystallform ihrer Salze. Die Fleischmilchsäure kann künstlich aus Aethylenverbindungen dargestellt werden, während die gewöhnliche Milchsäure sich vom Aldehyd ableitet. Die aufgelösten Formeln für beide Säuren sind daher:

gewöhnliche Milchsäure $\begin{cases} CH_3 \\ CHOH, \\ CO_2H \end{cases}$ Fleischmilchsäure $\begin{cases} CH_2OH \\ CH_2 \\ CO_2H \end{cases}$

Die Leucinsäure, $C_6H_{12}O_3$, stellt man aus Leucin dar genau wie Milchsäure aus Alanin. Das Leucin, $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \begin{cases} C_5H_{10} \\ CO_2H \end{cases} \end{matrix}\right\} N$ früher Käseoxid genannt, bildet kleine fettige Schuppen und findet sich im Hirn, der Lunge, Leber u. s. w.; bei gewissen Krankheiten tritt es in grösserer Menge auf. Es entsteht ausserdem bei Zersetzung thierischer Substanzen und ist im faulen Käse enthalten.

Ausser den hier erwähnten Säuren kennt man noch mehrere isomere Reihen, welche künstlich durch Synthese dargestellt werden und welche sich von einander gerade so unterscheiden wie die Isomeren der fetten Säuren; z. B. der Formel $C_4H_8O_3$ entsprechen folgende Säuren:

Butylactinsäure $\begin{cases} C_2H_5 \\ CHOH \\ CO_2H \end{cases}$ Dimethoxalsäure $\begin{cases} C \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ CO_2H \end{cases}$

Parabutylactinsäure $\begin{cases} C_3H_6OH \\ CO_2H \end{cases}$

Oxalsäurereihe.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure . . .	$C_4H_6O_4$
Brenzweinsäure . .	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Pimelinsäure . . .	$C_7H_{12}O_4$
Suberinsäure . . .	$C_8H_{14}O_4$
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure . . .	$C_{10}H_{18}O_4$
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
Rocellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Diese Säuren enthalten die Carboxylgruppe zweimal und sind daher zweibasisch; sie entstehen bei der Oxidation der fetten Säuren. Kocht man z. B. Buttersäure mit Salpetersäure, so erhält man Bernsteinsäure:

$$C_4H_8O_2 + O_3 = C_4H_6O_4 + H_2O.$$

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit 2 Carboxyl, und hiermit stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper in vollständigem Einklang. Gerade wie die fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale entstehen, indem das Cyan sich in Carboxyl verwandelt, so bilden sich die zweibasischen Säuren auf dieselbe Weise aus den Cyaniden der zweiwerthigen Radicale. Erhitzt man Aethylencyanid mit Kalilauge, so entsteht Bernsteinsäure:

$$\begin{cases} CN \\ C_2H_4 \\ CN \end{cases} + 2\,H_2O = \begin{cases} CO_2H \\ C_2H_4 \\ CO_2H \end{cases} + 2\,NH_3.$$

Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:

$$\begin{cases} CO_2H \\ C_2H_4 \\ CO_2H \end{cases} = C_2H_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen diese Säuren in Kohlendioxid und einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n+2}. So giebt Suberinsäure unter diesen Umständen Hexylwasserstoff:

$$(C_4 H_8 O_4)_2 + (NHO_3)_6 = (C_4 H_6 O_4)_2 + (H_2 O)_5 + (NO_2 O)_3$$

$$\begin{matrix} CN \\ C_2 H_4 \\ CN \end{matrix} + 2\left(\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O) + 2(H_2 O) = \begin{matrix} COOK \\ C_2 H_4 \\ COOK \end{matrix} + 2(NH_3)$$

$$(C_2H_2O_4)_2 = CH_2O_2 + CO + (CO_2)_2 + H_2O$$

$$C_2H_2O_4 + 9H_2O_4 = \underbrace{9H_2O_4 + H_2O} + CO + CO_2$$

$$\begin{cases} CO_2H \\ C_6H_{12} \\ CO_2H \end{cases} = C_8H_{14} + 2\,CO_2.$$

Da in diesen Säuren die Gruppe Carboxyl zweimal vorkommt, so kann keine derselben weniger als 2 Atome Kohlenstoff enthalten und das unterste Glied, die Oxalsäure, ist Dicarboxyl, $\begin{cases} CO_2H. \\ CO_2H \end{cases}$

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium oder Calciumsalz darin vor. Synthetisch erhält man sie bei Einwirkung von Kohlendioxid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:

$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4\,Na_2.$$

Sie bildet sich ferner bei der Oxidation vieler Körper; reine Oxalsäure erhält man am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure, und früher wurde sie auf diese Weise im Grossen dargestellt; gegenwärtig aber erhält man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespänen mit Aetzkali. Das rohe Kaliumoxalat wird sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dasselbe mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässerige Oxalsäurelösung erhält, aus welcher man durch Eindampfen die Säure in wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$, die dem monoklinischen Systeme angehören, erhält. Bei 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, entweicht das Krystallwasser, und die Säure zerfällt in ein weisses Pulver. Erhitzt man Oxalsäure auf 160°, so sublimirt ein kleiner Theil; die grössere Menge aber zerfällt in Kohlenoxid, Kohlendioxid und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlenoxid und Kohlendioxid (vergleiche Seite 70). Die sauren und normalen Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisiren gut; die Oxalate der anderen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. Die Kaliumsalze sind:

$C_2K_2O_4 + H_2O$ Normales Kaliumoxalat
$C_2KHO_4 + H_2O$ Kaliumhydroxalat
$C_2KHO_4 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ Kaliumquadroxalat (vierfachsaures oxalsaures Kali).

Das Calciumoxalat zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus, und man benutzt daher diese Verbindung für die quantitative Bestimmung dieses Metalles.

Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O_2$, erhält man, wenn man rohen Holzgeist mit Schwefelsäure und Kaliumoxalat destillirt. Dieser Aether bildet grosse tafelförmige Krystalle, welche bei 51° schmelzen und bei 162° sieden. Mit Wasser erhitzt zerfällt diese Verbindung in Oxalsäure und Methylalkohol. Man benutzt sie, um reinen Methylalkohol aus rohem Holzgeist darzustellen.

Auf dieselbe Weise erhält man aus Weingeist das Aethyloxalat, eine bei 186° siedende Flüssigkeit; zugleich entsteht dabei das Aethylhydrooxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$, eine ziemlich unbeständige, einbasische Säure, welche eine Reihe von ebenfalls unbeständigen Salzen bildet.

Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es wieder 2 Molecüle Wasser, und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction in die Carboxylgruppe sich verwandelt:

$$\underset{\text{Ammoniumoxalat}}{\begin{cases}CO_2NH_4\\CO_2NH_4\end{cases}} - 2H_2O = \underset{\text{Oxamid}}{\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Oxamid}}{\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}} - 2H_2O = \underset{\text{Dicyan}}{\begin{cases}CN\\CN\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Dicyan}}{\begin{cases}CN\\CN\end{cases}} + 4H_2O = \underset{\text{Dicarboxyl od. Oxalsäure}}{\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}} + 2NH_3.$$

Ammoniumhydroxalat, $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\HNH_4\end{matrix}\right\}O_2$, giebt beim Erhitzen ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die einbasische Oxaminsäure:

$$\begin{cases}CO_2NH_4\\CO_2H\end{cases} - H_2O = \begin{cases}CONH_2\\CO_2H\end{cases} = \left.\begin{matrix}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\\CO\\CO_2H\end{matrix}\right\}N$$

$$(CH_4O)_2 + 9H_2O_4 + C_2H_2O_4 = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 + (C_2H_2O_4)_2 + (H_2O)_2.$$

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2 + (H_2O)_2 = \left(\left.\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\right\}O\right)_2 + C_2H_2O_4$$

$$\begin{matrix}C_2N\\ C_2N\end{matrix} + (KHO)_2 + H_2O = \begin{matrix}COOK\\ COOK\end{matrix} + (NH_3)_2.$$

$$C_4H_6O_5 + (NHO_3)_2 = C_3H_4O_4 + (H_2O)_2 + CO_2 + (NO_2)_2$$

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + (KHO)_2 + (H_2O)_2 = C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}\right. + (NH_3)_2$$

$$C_4H_6O_4 + 9Cl_5 = C_4H_4O_2Cl_2 + H_2O + 9HCl_3$$

$$C_4H_4O_2Cl_2 + (H_2O)_2 = C_4H_6O_4 + (HCl)_2$$

$$C_4H_6O_2 + 9H_2O_4 + C_4H_2H_4O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + 9H_2O_4 + (H_2O)_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + (NH_3)_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right)_2$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N + Ag_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N + O_2H_2.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N + NH_3 + H_2O = \left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right\}N + NH_3.$$

Malonsäure, $C_3H_4O_4$. Erhitzt man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit Kaliumcyanid, so erhält man den Cyanessigsäureäther, und das Kaliumsalz der Cyanessigsäure giebt mit Kalilauge gekocht Kaliummalonat und Ammoniak:

Kaliumcyanacetat Kaliummalonat

$$\left.\begin{matrix}CH_2CN\\CO_2K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left\{\begin{matrix}CO_2K\\CH_2\\CO_2K\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Malonsäure bildet sich ferner, wenn Aepfelsäure mit Salpetersäure oxidirt wird.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Harzen, im Wermuth und in kleiner Menge im thierischen Organismus; sie bildet sich ferner bei der geistigen Gährung des Zuckers und der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:

$$C_4H_8O_2 + O_3 = H_2O + C_4H_6O_4.$$

Ihre Bildung aus Aethylencyanid wurde schon oben erwähnt. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen Säulen; sie schmilzt bei 180° und kommt bei 235° ins Kochen, wobei der Dampf in Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$, und Wasser zerfällt. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt giebt sie Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Die neutralen Aether der Bernsteinsäure sind denen der Oxalsäure ähnlich. Die Aethylbernsteinsäure ist eine sehr beständige Verbindung, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann. Mit Brom erhitzt giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$. Sie bildet verschiedene Amide; das Succinamid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht, wenn Ammoniak auf Bernsteinsäure-Aethyläther einwirkt; es ist eine feste, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid, $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\} N$, zerfällt; der Wasserstoff in dieser Verbindung kann durch Silber ersetzt werden; kocht man diese Silberverbindung mit verdüntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinaminsäure, $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} N$
$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\} O$

Isobernsteinsäure. Wird in der Chlorpropionsäure das Chlor durch Cyan ersetzt, so erhält man Cyanpropionsäure, welche mit Alkalien gekocht eine der Bernsteinsäure isomere Verbindung giebt. Die Isobernsteinsäure schmilzt schon bei 130° und unterscheidet sich in ihren Reactionen scharf von der Bernsteinsäure.

Sie leitet sich vom Aethyliden auf dieselbe Weise ab, wie die Bernsteinsäure vom Aethylen:

Chlorpropionsäure	Cyanpropionsäure	Isobernsteinsäure
$\begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CO_2H \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CHCN \\ CO_2H \end{cases}$	$\begin{cases} CH_3 \\ CHCO_2H \\ CO_2H \end{cases}$

Die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe sind alle feste, schön krystallisirende Körper, welche bei der Oxidation verschiedener Fette mit Salpetersäure entstehen. Die Suberin- oder Korksäure bildet sich ausserdem, wenn Kork oder Papier mit Salpetersäure gekocht werden, und die Sebacylsäure wird neben dem secundären Octylalkohol erhalten, wenn man Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt. Die Rocellsäure ist in der *Rocella tinctoria* enthalten, einer Flechte, welche zur Bereitung des Lackmus dient. In ihren chemischen Beziehungen verhalten sich diese Säuren der Bernsteinsäure sehr ähnlich.

Zu der Bernsteinsäure in inniger Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure.

Aepfelsäure: $C_4H_6O_5$.

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte, und man erhält sie leicht aus unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren, wenn man den Saft derselben mit Bleizucker fällt und das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet weisse nadelförmige Krystalle; sie ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen angenehm sauren Geschmack.

Kocht man eine wässerige Lösung der Monobrombernsteinsäure mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure, indem das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

$$\begin{cases} CO_2H \\ C_2H_3Br \\ CO_2H \end{cases} + \left.\begin{matrix} Ag \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{cases} CO_2H \\ C_2H_3OH \\ CO_2H \end{cases} + \left.\begin{matrix} Br \\ Ag \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2Cl \\ CO_2H \end{matrix}\right\} + KCN = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CN \\ CO_2H \end{matrix} + KCl$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CN \\ CO_2H \end{matrix} + KHO + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CO_2K \\ CO_2K \end{matrix} + NH_3$$

$$C_4H_6O_4 + (KNO)_2 = C_2H_4O_2 + CK_2O_3 +$$

Allgem. Ableitung der Fettsäuren:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$$(C_4H_6O_5)_2 + 9H = C_4H_6O_4 + H_2O + 5_2 + H_2$$

$$C_4H_6O_5 + 9Cl_5 = C_4H_2O_2Cl_2 + 9HCl_5 + (H_2O)_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2O = H_2O + CO_2 + \left.\begin{matrix} C_3H_2O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

$C_4 H_4 Br_2 O_4$ wird erhalten durch Einwirkung von
$C_4 H_6 O_5$.
Man erhält dies OH gern in der
Erfahrung der $C_4 H_6 O_5$ im Lehrbuch Oktober.

Erwarten:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + (NH O_2)_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + (H_2 O)_2 + 4 N$$

Malamid: Ist unmöglich wegen:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 (OH) O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + K HO = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_3 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 + (NH_3)_2$$

Erwarten + KHO:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 (NH_2) O_2 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ N \end{matrix} + (K HO)_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_3 (NH_2) O_2 \\ K_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \begin{matrix} NH_3 + \\ H_2 O \end{matrix}$$

Man teilt somit $C_4 H_6 O_5$ in 3 Modifikationen:
1) Rechts drehende Äpfelsäure
2) Äpfelsäure eines Atoms Wasserstoff durch Brom
3) Linksdrehende Äpfelsäure (Scheele fäll.)
die 3 gemischt gibt 2)
4) Mit Benzol bildet $C_4 H_6 O$, Citronensäure, $C_6 H_8$
somit bildet Oxydibrombernsteinsäure und
Brommaleinsäure sowie die $Ba H_2 O_2$ i. Ewa weinsäure

Erhitzt man Aepfelsäure mit Jodwasserstoff, so verwandelt sie sich wieder in Bernsteinsäure:

$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2.$$

Die Aepfelsäure steht also in einer ähnlichen Beziehung zur Bernsteinsäure wie die Milchsäure zur Propionsäure.

Die Aepfelsäure giebt beim Erhitzen auf 180° ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $C_4H_4O_4$, die Fumarsäure und die Maleïnsäure. Die Fumarsäure findet sich auch im Safte verschiedener Pflanzen. Beide isomere Säuren verbinden sich, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht werden, mit Wasserstoff und gehen in Bernsteinsäure über.

Die Isomerie dieser zwei Säuren erklärt sich dadurch, dass in dem Aethylen der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen. Beide Säuren geben daher durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Bernsteinsäure.

Auch mit Brom gehen sie directe Verbindung ein; aus der Fumarsäure entsteht dabei Bibrombernsteinsäure; während die Maleïnsäure die isomere Isobibrombernsteinsäure giebt.

Asparagin, $\left.\begin{matrix} C_4H_4O_3 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + H_2O$. Diese Amidoverbindung der Aepfelsäure findet sich in den Spargeln, der Eibischwurzel, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen; sie bildet wasserhelle Krystalle und hat einen kühlenden Geschmack.

Leitet man salpetrige Säure in eine wässerige Asparaginlösung, so entsteht Aepfelsäure, und Stickstoff entweicht.

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Die Weinsäure ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich im freien Zustande und als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Man erhält sie aus dem Weinstein, $C_4H_5KO_6$, welchen man in heissem Wasser löst und Kreide zusetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumtatrat gefällt wird; das in Lösung befindliche neutrale Kaliumtatrat wird dann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ebenfalls in Calciumtatrat verwandelt und dieses unlösliche Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse monoklinische Krystalle und ist leicht in Wasser löslich; sie schmilzt bei 180°; stärker erhitzt verliert

sie Wasser und zersetzt sich, wobei sie den Geruch von verbranntem Zucker verbreitet. Unter den Zersetzungsproducten finden sich neben anderen Körpern die Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, und die Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2$$
$$2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2.$$

Die Brenzweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an; die Brenztraubensäure ist eine ungesättigte Verbindung, die sich direct mit Wasser vereinigt und Milchsäure bildet. Mit oxidirenden Körpern behandelt giebt die Weinsäure Kohlendioxid, Ameisensäure und Essigsäure; und mit Aetzkali geschmolzen zersetzt sie sich in Essigsäure und Oxalsäure. Erhitzt man sie für mehrere Stunden mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure; umgekehrt erhält man Weinsäure, wenn man eine Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxid kocht, wobei das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$\underset{\text{Dibrom-bernsteinsäure}}{\begin{Bmatrix} CO_2H \\ C_2H_2Br_2 \\ CO_2H \end{Bmatrix}} + \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = \underset{\text{Weinsäure}}{\begin{Bmatrix} CO_2H \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO_2H \end{Bmatrix}} + 2\,AgBr.$$

Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind das Kaliumtartrat, $\left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$; das in Wasser schwer lösliche Kaliumhydrotartrat oder der Weinstein, $\left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$; das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, $\left.\begin{matrix} Na \\ K \end{matrix}\right\} C_4H_4O_6 + 4\,H_2O$, welches man durch Auflösen von Weinstein in Sodalösung darstellt, und das in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimontrioxid, so wird ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe SbO ersetzt, und man erhält das unter dem Namen Brechweinstein bekannte Salz $2\left(\left.\begin{matrix} SbO \\ K \end{matrix}\right\} C_4H_4O_6\right) + H_2O$, welches in rhombischen Octaëdern krystallisirt.

Die Weinsäure tritt in mehreren isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten, unterscheiden. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab und wird deshalb Rechtsweinsäure genannt; neben

a) Durch O_2 Entziehung mittelst auf Farben in andern Gebilden oder auf andere Weise dargestellt

b) Durch Einwirkung Effekten der reinen Oxydation in Effekt einer organischen Substanz $C_4 H_6 O_6$ bei Einwirkung nicht spaltbar bleibt

c) Durch wasserfreies Effekten von $C_4 H_6 O_6$ entsteht Citraconsäure u. Isomeinsäure.

d) Durch Destillation Bernsteinsäure $- H_2 O$ entsteht Maleinsäure einer organischen Substanz, nicht spaltbar $C_4 H_6 O_6$.

Lösungen Zersetzt auf 180° entsteht:

Fumarsäure v. Disuccinsäure: $(C_4 H_2 O_2)_2 \left.\begin{matrix} H_6 \\ \end{matrix}\right\} O_7$

Durch weg weiteren Effekten entsteht das

Anhydrit: $C_4 H_4 O_3$ v. Fumarsäure.

Durch Einwirkung v. NHO_3 v. $SH_2 O_4$ entsteht

Nitromeinsäure: $C_4 H_2 (NO_2)_2 O_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ \end{matrix}\right\} O_2$

Diese zerfällt sich bei 4 wegen Lösung in

$C_3 H_4 O_3$ = Fumaronsäure, $1 O_2$ u. NO.

Alkalien oder mit NH_3 liefern

Amide u. z. Entsprechend Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_2 \\ (C_2 H_3)_2 \end{matrix}\right\} O_4 + (NH_3)_2 = \left.\begin{matrix} C_4 H_4 O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + \left(\left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O\right)_2$$

$C_6 H_6 O_6$ durch H in Salze wandeln

in Triacetylsäure $C_6 H_5 \left\{ \begin{matrix} 1 \text{ OOH} \\ 1 \text{ OOH} \\ 1 \text{ OOH} \end{matrix} \right.$

$(C_6 H_3 O_6)(BaH)_3$ ist schwer löslich

$(C_6 H_5 O_7)_2 (Ba)_3$ ist leicht löslich.

Citraconsäure + 3 H (u. $NH O_3$) in den Mineral

Lichen Mesaconsäure.

$C_6 H_6 O_4 + H_2 = C_5 H_8 O_4$

dieser Säure findet sich in gewissen Sorten von Weinstein eine andere Säure, welche nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt, und welche Traubensäure genannt wird; sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\Na\end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$$

haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind; dieselben unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle sich genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen Rechtsweinsäure, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, welche aber das polarisirte Licht links dreht und deshalb Linksweinsäure genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die optisch unwirksame Traubensäure, welche demnach eine Verbindung der beiden ist. Die aus Bibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ist ebenfalls optisch unwirksam, lässt sich aber nicht wie die Traubensäure in zwei optisch wirksame Modificationen spalten.

Citronensäure: $C_6H_8O_7$.

Diese dreibasische Säure kommt im Citronensafte und vielen anderen sauren Früchten vor; sie krystallisirt in grossen wasserhellen rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, welche auch in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetumarten, vorkommt. Die Aconitsäure geht durch Verlust von Kohlendioxid leicht in die zweibasische Säure $C_5H_6O_4$ über, von der man drei isomere Modificationen kennt, die Itaconsäure, Citraconsäure und die Mesaconsäure; diese drei Säuren sind ungesättigte Verbindungen, welche sich leicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden und dabei in eine und dieselbe Säure, nämlich Brenzweinsäure, übergehen. Der Grund der Verschiedenheit der drei Säuren ist leicht einzusehen; die Brenzweinsäure

enthält den Kohlenwasserstoff, C_3H_6, das Propylen verbunden mit zweimal der Gruppe Carboxyl:

$$\left\{\begin{array}{l} CO_2H \\ C_3H_6 \\ CO_2H \end{array}\right.$$

Je nachdem nun 2 Atome Wasserstoff im Propylen an verschiedenen Stellen fehlen, entstehen die obigen drei isomeren Säuren, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, verschiedene Löslichkeit in Wasser u. s. w. von einander unterscheiden.

Auch mit Brom vereinigen sich diese drei Säuren direct und geben drei isomere gebromte Säuren; sie verhalten sich also der Fumarsäure und Maleïnsäure ganz ähnlich.

Die Citronensäure bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen und drei Reihen von Aethern. Ersetzt ein Alkoholradical ein Atom Wasserstoff, so entsteht eine zweibasische und, wenn zwei Atome ersetzt werden, eine einbasische Säure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich; übersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auf. Die Citrate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich.

Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist eines der einfachsten organischen Radicale; dasselbe verwandelt sich sehr leicht in andere Radicale und steht in inniger Beziehung zu Carboxyl, weshalb die einfacheren Cyanverbindungen sich leicht in Verbindungen der Ameisensäure, Kohlensäure und Oxalsäure verwandeln lassen, d. h. die Anfangsglieder der drei Säurereihen, welche wir im Vorhergehenden betrachtet haben. Die Anzahl der Cyanverbindungen ist sehr gross und wird noch dadurch vermehrt, dass viele in polymeren Modificationen existiren, z. B.:

Flüssiges Cyanchlorid $CNCl$ Festes Cyanchlorid $C_3N_3Cl_3$

Cyansäure $\left.\begin{matrix} CN \\ H \end{matrix}\right\} O$ Cyanursäure $\left.\begin{matrix} C_3N_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$.

Die Bildung der Cyanverbindungen wurde schon im un-

Vergleichen wir nun folgende: 2) NH. Dreifach- und
Kupfer- und Silber-, Quecksilber- und Ag NH3 sind bei Gegen-
von KHO, Ag K leitend.

1) $Hg(Cy)_2 = Hg + \left.\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\right\}$.

2) $\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} + (H_2\,O)_2$.

Vergleichbar:

$C_2\,H_2 + N_2 = (C\,N\,H)_2$.

organischen Theile erwähnt, wo auch mehrere der einfachen Verbindungen beschrieben wurden.

Cyangas oder Dicyan, $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, erhält man, wenn die Cyanide des Quecksilbers, Silbers oder Goldes erhitzt werden, und es findet sich in kleiner Menge unter den Gasen des Eisenhohofens; es bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Ammoniumoxalat und Oxamid (siehe S. 316) und umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung wieder unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumoxalat, d. h. das Dicyan geht in Dicarboxyl über.

Das Cyangas ist farblos, riecht der Blausäure ähnlich und ist giftig; es verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Kalium verbrennt in Cyangas zu Kaliumcyanid; von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und es bilden sich Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden. Die concentrirte reine Blausäure ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich leicht. In wässeriger Lösung, namentlich in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sie sich in Ameisensäure. Von Chlor und Brom wird die Blausäure in Cyanchlorid oder Cyanbromid verwandelt. Die geringste Menge von Blausäure lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man dieselbe in Berlinerblau verwandelt. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung, welche ein Ferro- und ein Ferridsalz enthält (an der Luft oxidirte Eisenvitriollösung), dann etwas Natronlauge und zuletzt einen Ueberschuss von Salzsäure. Ist Blausäure in der Flüssigkeit vorhanden, so nimmt dieselbe eine blaue Farbe an, und es setzt sich nach einiger Zeit ein tief blauer Niederschlag daraus ab. Verdampft man verdünnte Blausäure, zu der man einige Tropfen Ammoniumhydrosulfid gesetzt hat, vorsichtig zur Trockne und fügt sodann einen Tropfen Ferrichloridlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an.

Die einfachen Metallcyanide erhält man durch Einwirkung wässeriger Blausäure auf Oxide oder Hydroxide; ausserdem kennt man noch eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, d. h. Cyanide, welche zwei Metalle enthalten.

Kaliumcyanid, KCN, entsteht, wenn Kalium in Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt wird, oder wenn man Blausäure zu Kalilauge setzt. Im Grossen stellt man dieses Salz dar durch Schmelzen von Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) mit Pottasche, wobei das Eisen durch Kalium ersetzt wird. Das Kaliumcyanid ist ein weisses, in Wasser sehr lösliches Salz und ist isomorph mit Kaliumchlorid; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung; bei Luftzutritt nimmt die geschmolzene Masse Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kaliumcyanat. Durch die schwächsten Säuren wird es unter Entweichen von Blausäure zersetzt; dies geschieht schon durch das in der Luft vorhandene Kohlendioxid, weshalb das Salz immer nach Blausäure riecht und ebenso giftig wie diese ist. Das Kaliumcyanid wird in der Photographie häufig angewendet, um vom Licht nicht getroffenes und daher unverändertes Silberchlorid aufzulösen. In Silbersalzen erzeugt eine Kaliumcyanidlösung zuerst einen käsigen Niederschlag von Silbercyanid, welcher sich leicht in einen Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, indem lösliches Kaliumsilbercyanid, KCN + AgCN, entsteht. Man benutzt diese Lösung zur galvanischen Versilberung, und das lösliche Kaliumgoldcyanid, KCN + AuCN, dient zur Vergoldung. Natrium- und Ammoniumcyanid sind ebenfalls sehr lösliche und giftige Salze.

Quecksilbercyanid, $Hg \begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$, ist ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz, das man durch Auflösen von rothem Quecksilberoxid in wässeriger Blausäure erhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas; dabei bleibt eine braune Substanz zurück, welche Kohlenstoff und Stickstoff in dem nämlichen Verhältnisse enthält wie Cyan; man nennt diese Substanz Paracyan.

Alle anderen einfachen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; dieselben lösen sich aber in Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdampfen krystallisirte Doppelcyanide aus. Der Einfachheit wegen schreibt man in diesen Verbindungen das Radical mit dem Zeichen Cy. Unter diesen Doppelcyaniden sind die des Kaliums und Eisens die wichtigsten Verbindungen; das Eisen ist darin auf eine andere Weise enthalten, als in den gewöhnlichen Eisensalzen; es wird nämlich daraus nicht durch solche Fällungsmittel, wie Ammoniak, Schwefelammonium u. s. w., niedergeschlagen. Aehnliche Verbindungen geben Kobalt und

einige andere Metalle. Man nimmt in demselben metallhaltige Radicale an.

Kaliumferrocyanid, K_4FeCy_6. Dieses Salz, welches gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt wird, stellt man fabrikmässig dar durch Erhitzen stickstoffhaltiger Thiersubstanzen, wie Haare, Klauen, Hufe, getrocknetes Blut u. s. w. mit Aetzkali und Eisenfeile. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Das Salz bildet grosse gelbe quadratische Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten; es ist nicht giftig und wirkt in grösserer Menge genommen schwach abführend. Zum Glühen erhitzt zersetzt es sich in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Blausäure; heisse concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus reines Kohlenoxid:

$$K_4FeC_6N_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Eine Blutlaugensalzlösung erzeugt in der Lösung eines Ferridsalzes einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau, $Fe_4\begin{cases}FeCy_6\\FeCy_6\\FeCy_6\end{cases}$. Ferrosalze werden weiss gefällt; der Niederschlag aber färbt sich an der Luft rasch blau. In Kupfersalzen erzeugt Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, Cu_2FeCy_6.

Hydroferrocyanid oder Ferrocyanwasserstoffsäure, H_4FeCy_6. Setzt man Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz, so scheidet sich diese Verbindung als weisser Niederschlag aus, welcher sich an der Luft rasch bläut. Aus weingeistiger Lösung kann diese Säure in grossen Krystallen erhalten werden. Sie ist vierbasisch und eine starke Säure, welche kohlensaure und essigsaure Salze zersetzt.

Kaliumferricyanid, K_3FeCy_6. Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, bis die Flüssigkeit Ferrisalze nicht mehr blau fällt, so erhält man eine Lösung der obigen Verbindung, welche man von dem zugleich entstandenen Kaliumchlorid durch Krystallisiren trennt. Das Kaliumferrocyanid bildet grosse säulenförmige Krystalle, welche

eine dunkelrothe Farbe besitzen, weshalb das Salz auch rothes Blutlaugensalz genannt wird. Bringt man Kaliumamalgam in die wässerige Lösung, so bildet sich wieder Kaliumferrocyanid. Das rothe Blutlaugensalz erzeugt in Lösungen der Ferrisalze keinen Niederschlag, sondern eine dunkelbraune Färbung. Ferrosalze werden tief blau gefällt; der Niederschlag dient wie das Berlinerblau als Farbe und wird Turnbulls Blau genannt; seine Formel ist $Fe_3 \begin{cases} FeCy_6 \\ FeCy_6 \end{cases}$.

Die Ferricyanwasserstoffsäure, H_3FeCy_6, bildet bräunliche, zerfliessliche Krystalle.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt.

Das Natriumnitroprussid, Na_2FeCy_5NO, bildet rubinrothe rhombische Krystalle. Dasselbe giebt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit löslichen Metallsulfiden eine intensive, prachtvolle purpurfarbene Flüssigkeit, welche aber bald die Farbe wieder verliert, und es lässt sich die kleinste Menge eines löslichen Sulfides auf diese Weise auffinden.

Cyanchloride. Leitet man Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wasserfreie Blausäure, so erhält man das flüssige Cyanchlorid, ClCN, eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich nicht beim Aufbewahren verändert, im unreinen aber sehr bald sich in festes Cyanchlorid, $Cl_3C_3N_3$, verwandelt; die letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

Cyansäure, $\left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} O$. Die Cyanate oder Salze der Cyansäure entstehen sehr leicht durch directe Oxidation der Cyanide. Aus diesen Salzen lässt sich die Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt oder in polymere Modificationen übergeht.

Eine dieser Polymeren, die Cyanursäure, $\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, welche man durch Einwirkung von Wasser auf festes Cyanchlorid oder

$$Cg_3 H_3 O_3 + PH_3 = Cg_3 H_3 + PH_3 O_3 .$$

Cyanurchlorid erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Molecüle Cyansäure, deren Dampf man in einer Kältemischung verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, in eine polymere Modification, das Cyanmelid, verwandelt, welches eine weisse porzellanartige Masse bildet. Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche sich bald in Kohlendioxid und Carbamid zersetzt:

$$2\left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Unter den Cyanaten ist das Ammoniumcyanat das wichtigste; dasselbe entsteht, wenn die Dämpfe der Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen; es ist eine feste, weisse Substanz, welche sich beim Erhitzen in Carbamid oder Harnstoff verwandelt; das in Wasser gelöste Salz erleidet diese Umwandlung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Kochen.

Sulfocyansäure, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$. Das Kaliumsalz dieser Säure, welche zur Cyansäure in der nämlichen Beziehung steht wie Schwefelwasserstoff zum Wasser, erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumferrocyanid und Ausziehen der erkalteten Masse mit Weingeist. Das Kaliumsulfocyanat, $\left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$, krystallisirt in wasserhellen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Carbonylsulfid COS

$$CNSH + H_2O = COS + NH_3$$

Bringt man ein lösliches Sulfocyanat mit der Lösung eines Ferridsalzes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblutroth, indem Ferridsulfocyanat entsteht. Das Mercuridsalz, $\left.\begin{matrix}Cy_2\\Hg\end{matrix}\right\}S_2$, ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei einen äusserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Die reine Sulfocyansäure erhält man am besten, wenn man dieses Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend wie Essigsäure riecht.

Cyanamid, $\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid; es ist ein fester krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen sich in das polymere Cyanuramid, $\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$, verwandelt. In wässeriger Lösung verwandelt es sich leicht in Harnstoff:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Harnstoff oder Carbamid, $\left.\begin{matrix}CO_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Diese Verbindung findet sich im Harn der Säugethiere, der Vögel und der Reptilien, sowie in geringer Menge im Blut und einigen thierischen Säften. Künstlich kann man dieselbe auf verschiedene Weise darstellen:

1. Durch Erhitzen von Ammoniumcyanat:

$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylcarbonat:

$$\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O.$$

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid:

$$\left.\begin{matrix}CO\\Cl_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,HCl.$$

Um Harnstoff darzustellen, verdampft man Urin zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff durch Alkohol aus. Zweckmässiger aber ist die künstliche Darstellung aus Ammoniumcyanat. Zu diesem Zwecke mischt man trockenes Blutlaugensalz mit Braunstein und erhitzt das Gemisch auf einer eisernen Platte, wobei sich Kaliumcyanat bildet, welches man mit Wasser aus der geschmolzenen Masse auszieht; zu der Lösung setzt man Ammoniumsulfat, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff mit Alkohol aus. Der Harnstoff bildet lange, gestreifte nadelförmige Krystalle, welche

$$(NH_3)_2^{+}\,Cl_2\,Cl_2 = \frac{Cu}{Pt}\Big\}\,N + (Cl\,\mathrm{ex}\,NH_3)$$

$$\left(\begin{matrix} 1 & 0 \\ \mathfrak{N}_2 & \\ \mathfrak{N}_2 & \end{matrix}\right\} \mathfrak{N}_2\Big)_3 = \left(\begin{matrix} \mathfrak{B}'\mathfrak{N}_2 \\ \mathfrak{N}_2 \end{matrix}\right\} 0_2 + (\mathfrak{N}\mathfrak{N}_3)_2$$

sich in ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers und heissen Alkohols lösen; er schmeckt kühlend, ähnlich wie Salpeter. Es verbindet sich als ein zusammengesetztes Ammoniak mit Säuren; unter den Salzen ist das Nitrat besonders charakteristisch; man erhält es als krystallinischen Niederschlag auf Zusatz von Salpetersäure zu einer nicht zu verdünnten Lösung von Harnstoff. Das Oxalat ist ebenfalls in kaltem Wasser wenig löslich. Auch mit Oxiden geht Harnstoff Verbindungen ein; unter diesen ist die Verbindung mit Quecksilberoxid unlöslich in Wasser und dient, um die Menge des Harnstoffs im Urin zu bestimmen. Erhitzt man Harnstoff mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 100°, so entsteht Ammoniumcarbonat; dies sowohl, als seine Bildung aus Aethylcarbonat und aus Carbonylchlorid zeigen, dass derselbe das Amid der Kohlensäure ist. Für sich erhitzt verwandelt sich der Harnstoff in Cyanursäure. Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff rasch nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 3\,H_2O + 2\,N_2.$$

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxidation der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Körpers, und die ausgeschiedene Menge ist ein genaues Maass für den in den stickstoffhaltigen Geweben vor sich gehenden Stoffwechsel.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

Wirkt man auf Cyansäure statt mit Ammoniak mit einem Amin ein, so erhält man einen Harnstoff, dessen Wasserstoff zum Theil durch Alkoholradicale ersetzt ist, wie Biäthylharnstoff, $\left.\begin{matrix}CO\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. Auch durch Säureradicale lässt sich der Wasserstoff ersetzen, z. B. Acetylharnstoff, $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn der Säugethiere; in grösserer Menge ist sie in manchen Harnsteinen und den Excrementen der Vögel und Schlangen enthalten. Das beste Material zur Darstellung ist der Guano, den man mit Natronlauge auskocht; aus dieser Lösung fällt man die Harnsäure durch Salzsäure aus. Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das nur wenig in

Wasser löslich ist. Die Harnsäure ist zweibasisch, die Salze sind alle sehr schwer löslich; am löslichsten ist die Lithiumverbindung. Mit oxidirenden Substanzen behandelt giebt die Harnsäure eine grosse Reihe interessanter Zersetzungsproducte, welche zum grössten Theil aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Mit kalter Salpetersäure zusammengebracht, zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan oder Harnstoff, der das Radical der Mesoxalsäure $\left.\begin{matrix}C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$, enthält:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Bei weiterer Oxidation zerfällt das Alloxan in Kohlendioxid und Oxalylharnstoff oder Parabansäure:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3O_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + O = \left.\begin{matrix}CO\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + CO_2.$$

Verdampft man Harnsäure mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der mit Ammoniak befeuchtet schön purpurroth wird. Diese Verbindung ist das Ammoniaksalz der Purpursäure und wird als Farbe unter dem Namen Murexid im Grossen dargestellt. Das Murexid bildet metallglänzende grüne Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kalilauge schön blau wird.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, ist im Muskelfleisch und Harn in kleiner Menge enthalten und entsteht wie Harnstoff und Harnsäure durch Oxidation der stickstoffhaltigen Gewebe. Es ist ziemlich löslich in Wasser und bildet wasserhelle Krystalle. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4N_2O + C_3H_7NO_2.$$

Das Sarkosin kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure; es ist daher Glycocoll (siehe S. 311), in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:

$$\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CO_2H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N + HCl.$$

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$. Diese starke Base entsteht durch Austritt von Wasser aus Kreatin und ist neben demselben im Fleisch und Harn enthalten. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu wohlkrystallisirten Salzen.

Verbindungen der dreiwerthigen Radicale C_nH_{2n-3}.

Von den hierher gehörigen Alkoholen ist bis jetzt nur das Glycerin, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, näher untersucht; schon die Formel dieser Verbindung zeigt, dass die Zahl der Verbindungen, welche sich aus einem dreiwerthigen Alkohol ableiten, viel grösser ist, als die, welche von den Alkoholen der vorhergehenden Classen abstammen.

Die Beziehungen zwischen ein-, zwei und dreiwerthigen Alkoholen ist eine sehr einfache, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Propylwasserstoff	Propylalkohol	Propylglycol	Propylglycerin
C_3H_8	C_3H_7OH	$C_3H_6\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$

Methyl- und Aethylglycerin sind noch nicht dargestellt worden.

Glycerin, $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH.\\OH\end{cases}$ Die meisten Fette und Oele sind Gemische verschiedener Aether dieses Alkohols; so ist das Stearin, das den Hauptbestandtheil des Hammeltalges bildet, Glyceryltristearat oder Tristearin, d. h. Glycerin, in welchem die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radical der Stearinsäure ersetzt sind. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung und findet sich daher im Wein. Das Glycerin wird als Nebenproduct bei der Verseifung der Fette erhalten. Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge gekocht, und wie das Aethylacetat bei Einwirkung von Alkalien Alkohol und ein Acetat giebt, so entstehen aus den

Fetten Glycerin und fettsaure Salze der Alkalimetalle oder Seifen. Man trennt die gebildete Seife von der wässerigen Glycerinlösung durch Zusatz von Kochsalz, da Seife in Salzlösung unlöslich ist. Reiner erhält man das Glycerin durch Kochen von Olivenöl und anderen Fetten mit Bleioxyd und Wasser; es bildet sich unlösliche Bleiseife (Bleipflaster) und eine Lösung von Glycerin, durch welche man Schwefelwasserstoff leitet, um alles Blei niederzuschlagen. Die wässerige Glycerinlösung wird durch Eindampfen concentrirt. Eine andere Methode, um fette Säuren und Glycerin zu trennen, besteht darin, dass man die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dieses Verfahren, welches zur Darstellung der Stearinsäure angewendet wird, liefert ein sehr reines Glycerin. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist, dass das Fett durch Wasseraufnahme in den Alkohol und die Säure zerfällt:

Tristearin

$$3\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das reine Glycerin ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,28 hat; es schmeckt angenehm süss (Oelzucker) und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, und auch im luftverdünnten Raume kann es ohne Zersetzung destillirt werden, aber unter gewöhnlichem Luftdrucke erhitzt zersetzt es sich und verbreitet dabei einen stechenden Geruch. Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt verwandelt sich das Glycerin in Isopropyljodid:

$$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH\ OH\\CH_2OH\end{matrix}\right. + 5\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CHJ\\CH_3\end{matrix}\right. + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\,J_2.$$

Glycerylnitrat, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}O_3$, oder Trinitrin (Nitroglycerin). Diesen Aether erhält man durch Einwirkung kalter concentrirter Salpetersäure auf Glycerin. Das Trinitrin ist ein blassgelbes Oel, welches sich beim Erhitzen oder durch den Schlag unter heftiger Explosion zersetzt und neuerdings im Grossen dargestellt und unter dem Namen Nobel's Sprengöl zum Sprengen angewendet wird.

Chlorhydrine. Das Glycerin bildet drei Chloride, welche Chlorhydrine genannt werden; man erhält dieselben durch Er-

hitzen von Glycerin mit Salzsäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid:

Glycerin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Chlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Dichlorhydrin $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix}\right.$

Trichlorhydrin oder Glycerylchlorid $C_3H_5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$

Glycerinphosphorsäure, $\left.\begin{matrix}H_2\\C_3H_5\\PO\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\O_2\end{matrix}$. Diese zweibasische Aethersäure entsteht durch Vermischen von Glycerin mit Phosphorpentoxid; die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; die Salze sind beständig und krystallisiren gut. Die Glycerinphosphorsäure ist im Eigelb enthalten.

Glycerinäther der fetten Säuren. Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Glycerin erhält man drei Aether:

Monacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_3$ Diacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_3$

Triacetin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$.

Diese Acetine sind dicke ölige Flüssigkeiten, welche bei hoher Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Das Oel aus den Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) enthält Triacetin.

Die Thier- und Pflanzenfette bestehen zum grössten Theil aus Glycerinäthern der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure; in denselben sind drei Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt. Durch Erhitzen dieser Säuren mit Glycerin erhält man die den Acetinen entsprechenden Aether, z. B.:

Monostearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)H_2\end{matrix}\right\}O_3$ Distearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)_2H\end{matrix}\right\}O_3$.

Tristearin $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\(C_{18}H_{35}O)_3\end{matrix}\right\}O_3$.

Das Tristearin bildet den Hauptbestandtheil des Ochsen- und Hammeltalges; man erhält es daraus, indem man mehrmals mit Aether behandelt und die rückständige Masse stark auspresst, wodurch die leichter schmelzbaren Fette wie Tripalmitin ent-

fernt werden. Das Stearin krystallisirt in weissen glänzenden Plättchen, ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Aether löslich.

Glycerinäther der Alkoholradicale. Die Aethyläther erhält man durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf die drei Chlorhydrine als farblose, schwach ätherische Flüssigkeit:

$$\text{Aethylin } \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)H_2 \end{matrix}\right\} O_3 \qquad \text{Diäthylin } \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_2H \end{matrix}\right\} O_3$$

$$\text{Triäthylin } \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3.$$

Natürlich vorkommende Fette und Oele. Die Fette, welche im Thier- und Pflanzenreiche vorkommen, sind Glyceride der verschiedenen fetten Säuren. Die festen Fette enthalten hauptsächlich Palmitin- und Stearinsäure, die flüssigen ausserdem Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, eine Säure, welche 2 Atome Wasserstoff weniger, als die Stearinsäure enthält. Die reinen Fette sind farblos, geschmacklos und geruchlos und ohne Wirkung auf Lackmus; der Luft ausgesetzt, namentlich wenn sie nicht ganz rein sind, werden sie ranzig; es ist dann Zersetzung eingetreten, das Fett besitzt den Geruch der flüchtigen fetten Säuren und reagirt sauer.

Die Fette sind nicht flüchtig; beim Erhitzen zersetzen sie sich und verbreiten dabei einen starken widerlichen Geruch (Acrolein). Die sogenannten trocknenden Oele, wie Leinöl, nehmen an der Luft Sauerstoff auf und verharzen; sie enthalten Säuren, die nicht in die Reihe der fetten Säuren gehören, wie z. B. Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$.

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$. Diese einbasische Säure wird aus Glycerin erhalten, wenn man dasselbe durch verdünnte Salpetersäure oxidirt; sie bildet einen dicken stark sauren Syrup; sie entsteht aus dem Glycerin, indem in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden. Beim Erhitzen verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$, welche sich direct

$$C_3H_6O_4 - H_2O = C_3H_4O_3$$
$$C_3H_4O_3 + H_2 = C_3H_6O_3$$

mit Wasserstoff zu Milchsäure verbindet. Aehnlich wie das Glycerin durch Jodwasserstoff in Isopropyljodid verwandelt wird,

bildet sich durch dieselbe Behandlung aus der Glycerinsäure Jodpropionsäure:

$$\begin{cases} C_2H_3(OH)_2 \\ CO_2H \end{cases} + 3HJ = \begin{cases} C_2H_4J \\ CO_2H \end{cases} + 2H_2O + J_2.$$

Verbindungen der einwerthigen Radicale C_nH_{2n-3}.

Die dreiwerthigen Radicale können auch als einwerthige in Verbindungen auftreten und bilden dann ungesättigte Verbindungen, welche sich direct mit Wasserstoff oder Brom vereinigen. Die am besten untersuchten sind die, welche dasselbe Radical, C_3H_5, wie die Glycerinverbindungen enthalten; man bezeichnet das einwerthige Radical C_3H_5 mit dem Namen Allyl. Die Allylverbindungen haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Aethylverbindungen.

Allylverbindungen.

Erhitzt man Glycerin mit Jodphosphor, P_2J_4, so tritt eine stürmische Reaction ein, und es destillirt Allyljodid, C_3H_5J, über:

$$2C_3H_8O_3 + P_2J_4 = 2C_3H_5J + 2H_3PO_3 + J_2.$$

Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Einwirkung von Sibersalzen die verschiedenen Säureäther leicht erhalten kann, aus welchen sich dann der Allylalkohol abscheiden lässt.

Allylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$, erhält man durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Allyloxalat, wobei Oxamid entsteht:

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (C_3H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Dieser Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen Geruch besitzt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O$, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther giebt, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$.

Allylsulfid, $\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} S$, bildet den Hauptbestandtheil des

Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch erhalten wird; man kann diese Verbindung leicht künstlich darstellen, indem man Allyljodid auf eine Lösung von Kaliumsulfid in Weingeist einwirken lässt. Das Allylsulfid siedet bei 140°.

Allylsulfocyanat, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cy\end{matrix}\right\}S$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls und wird künstlich dargestellt, indem man Allyljodid mit Silbersulfocyanat zusammenbringt. Es siedet bei 148°, riecht scharf, die Augen zu Thränen reizend und zieht auf der Haut Blasen.

Crotonitril, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Cy\end{matrix}\right\} = C_4H_5N$, ist in kleiner Menge im Senföl enthalten und entsteht, wenn Allyljodid auf Silbercyanid einwirkt. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Crotonsäure:

$$C_4H_5N + 2H_2O = C_4H_6O_2 + NH_3.$$

Acroleïn, C_3H_4O, ist das Aldehyd des Allylalkohols und entsteht daraus, wenn demselben durch oxidirende Körper 2 Atome Wasserstoff entzogen werden; dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O$$

und ist die Ursache des heftigen zu Thränen reizenden Geruchs, der beim Erhitzen von Fetten und Glycerin immer auftritt.

Das Acroleïn ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 52,4° siedet, und deren Dampf die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar heftig angreift. Bringt man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so nimmt es Wasserstoff auf und verwandelt sich in Isopropylalkohol. Durch oxidirende Körper verwandelt es sich rasch in Acrylsäure, $\left.\begin{matrix}C_3H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Aehnlichkeit mit Essigsäure hat. Dieselbe vereinigt sich leicht mit Wasserstoff zu Propionsäure.

Die Acrylsäure bildet das Anfangsglied einer Reihe einbasischer Säuren, deren entsprechenden Alkohole mit Ausnahme des Allylalkohols noch nicht dargestellt sind; die bis jetzt genauer bekannten Säuren dieser Reihe sind:

Acrylsäure	$C_3H_4O_2$
Crotonsäure	$C_4H_6O_2$
Angelicasäure	$C_5H_8O_2$
Brenzterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$
Hypogäsäure	$C_{16}H_{30}O_2$
Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$.

Diese Säuren unterscheiden sich von den fetten Säuren dadurch, dass sie 2 Atome Wasserstoff weniger enthalten.

Die Crotonsäure kommt im Crotonöl und die Angelicasäure in der Angelicawurzel vor. Das Römisch-Kamillenöl enthält den Angelica-Aldehyd, C_5H_6O. Die Oelsäure findet sich, wie schon oben angeführt, in vielen flüssigen Fetten, namentlich Mandelöl, Olivenöl und Schweineschmalz; von salpetriger Säure wird die Oelsäure in eine feste Säure, welche mit der Oelsäure isomer ist und welche Elaïdinsäure genannt wird, umgewandelt. Die Erucasäure ist im Rüböl enthalten.

Diesen Säuren ähnlich sind die Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, welche in den trocknenden Oelen (Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl u. s. w.) vorkommt, und die im Ricinusöl enthaltene Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$; dieselbe zerfällt mit Aetznatron erhitzt, in Sebacinsäure und secundären Octylalkohol:

$$C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2O = C_{10}H_{18}O_4 + C_8H_{18}O + H_2.$$

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.

		Siedepunkt
Acetylen	C_2H_2	—
Allylen	C_3H_4	—
Crotonylen	C_4H_6	18°
Valerylen	C_5H_8	45°
Hexoylen	C_6H_{10}	80°
Oenanthyliden	C_7H_{12}	107°
Capryliden	C_8H_{14}	133°
Rutylen	$C_{10}H_{18}$	150°
Benylen	$C_{15}H_{28}$	225°

Diese Kohlenwasserstoffe stehen in derselben Beziehung zu den im Vorhergehenden betrachteten, ungesättigten einwerthigen

Verbindungen, wie die der Aethylenreihe zu den gewöhnlichen Alkoholen. In denselben sind vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs nicht mit Wasserstoff gesättigt; sie verbinden sich daher direct mit den Elementen der Chlorgruppe, und zwar nehmen sie zuerst 2 Atome auf und erzeugen zweiwerthige Chloride oder Bromide, welche sich nochmals mit 2 Atomen verbinden können und so in eine gesättigte Verbindung übergehen, z. B.:

Valerylen		Valerylen-dibromid
$C_5H_8 + Br_2 =$		$C_5H_8Br_2$
Valerylen-dibromid		Valerylen-tetrabromid
$C_5H_8Br_2 + Br_2 =$		$C_5H_8Br_4$.

Diese Kohlenwasserstoffe leiten sich auf eine einfache Weise von denen der Aethylenreihe ab. Behandelt man nämlich die Bromide oder Jodide der letzteren mit einer kochenden, concentrirten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt Bromwasserstoff aus, und man erhält einen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, z. B.:

Aethylenbibromid		Acetylen
$C_2H_4Br_2 + 2KHO =$		$C_2H_2 + 2KBr + 2H_2O$.

Acetylen, C_2H_2. Dieser Körper ist die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch directe Vereinigung der beiden Elemente sich bildet (s. S. 73). Acetylen tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen; man erhält es ausserdem, wenn man Alkohol oder Aetherdampf durch eine glühende Röhre leitet; im Leuchtgas ist es in kleiner Menge enthalten; seine Bildung aus Aethylen wurde oben erwähnt.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches eigenthümlich durchdringend riecht und mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt. Unter den Verbindungen des Acetylens sind die mit Metallen sehr merkwürdig. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von Cuproacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2Cu_2H\\C_2Cu_2H\end{matrix}\right\}O$; in einer Lösung von Cuprochlorid in Chlorkaliumlösung entsteht ein ähnlicher Niederschlag, welcher aus Cuproacetylchlorid besteht, C_2Cu_2HCl. Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer explodiren diese Körper. Aehnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Acetylen auf

ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und der mehrerer anderer Metalle.

Das Argentacetyloxid, $\left.\begin{matrix}C_2Ag_2H\\C_2Ag_2H\end{matrix}\right\}O$, ist ein weisser Körper, welcher ebenfalls beim Stoss oder Erhitzen heftig verpufft.

Erwärmt man diese Verbindungen mit wässeriger Salzsäure, so entwickelt sich Acetylen:

$$C_2Cu_2HCl + HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2.$$

Bringt man die Kupferverbindung mit Zink und wässerigem Ammoniak zusammen, so verbindet sich der durch die Einwirkung von Zink auf Ammoniak freiwerdende Wasserstoff mit dem Acetylen, und es entweicht Aethylen:

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$$

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff, an dessen Stelle das Metall tritt, und es entstehen die Verbindungen C_2HK und C_2K_2. Beide Körper sind schwarze Pulver, welche sich mit Wasser heftig zu Acetylen und Aetzkali umsetzen:

$$C_2HK + H_2O = C_2H_2 + KHO.$$

Eine ähnliche Calciumverbindung, C_2Ca, erhält man, wenn man eine Legirung von Zink und Calcium mit Kohle heftig erhitzt; dieselbe zersetzt sich ebenfalls mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid und Acetylen.

Allylen, C_3H_4. Dieses Gas erhält man durch Erhitzen von Propylendibromid mit weingeistiger Kalilösung; dasselbe giebt ebenfalls mit ammoniakalischen Kupfer- und Silberlösungen verpuffende Niederschläge. Das Allylensilber, C_3H_3Ag, ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich beim Einleiten von Allylen in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Silbernitrat bildet:

$$C_3H_4 + AgNO_3 + NH_3 = C_3H_3Ag + NH_4NO_3.$$

Erwärmt man Propylendibromid mit einer verdünnten Lösung von Aetzkali in Weingeist, so tritt nur die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff aus, und man erhält Brompropylen, C_3H_5Br, welches sich direct mit 2 Atomen Brom verbindet. Erhitzt man dieses Brompropylendibromid mit weingeistiger Kalilösung, so entsteht Bromallylen:

$$C_3H_5Br.Br_2 + 2KHO = C_3H_3Br + 2KBr + 2H_2O.$$

Mit Kaliumäthylat giebt das Bromallylen den Propargyl-

äther, $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, welcher wie das Allylen die Eigenschaft hat, Silber an die Stelle von Wasserstoff aufzunehmen.

Der silberhaltige Aether, $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, ist ein weisses, dem Allylensilber ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

Die anderen zu dieser Reihe gehörigen Kohlenwasserstoffe sind durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche sich mit 2 Atomen Brom zu flüssigen und mit 4 Atomen zu festen Verbindungen vereinigen; denselben scheint die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, abzugehen.

An diese Kohlenwasserstoffe schliesst sich das Diallyl, C_6H_{10}, an; dasselbe entsteht, wenn man Allyljodid mit Natrium erhitzt. Es ist isomer mit Hexoylen, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es bei 59° siedet. In seinem chemischen Verhalten zeigt es grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe.

Verbindungen vierwerthiger Radicale.

Erythrit, $C_4H_{10}O_4$. Der einzige bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwerthigen Radicals ist der Erythrit; derselbe findet sich in einigen Flechten und Algen, krystallisirt in grossen quadratischen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen süssen Geschmack. Löst man denselben in kalter, concentrirter Salpetersäure, so erhält man den Salpetersäureäther dieses Alkohols, $\left.\begin{matrix}C_4H_6\\(NO_2)\end{matrix}\right\}O_4$, der grosse, weisse Krystalle bildet, die beim Daraufschlagen mit dem Hammer heftig explodiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird der Erythrit in Isobutyljodid verwandelt:

$$C_4H_{10}O_4 + 7HJ = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Eine Säure, welche sich vom Erythrit ableitet, ist bis jetzt nicht bekannt; seiner Formel nach steht er in ähnlicher Beziehung zur Weinsäure, wie der Butylenalkohol zur Bernsteinsäure:

Butylen-alkohol	Bernstein-säure	Erythrit	Weinsäure
$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2\\CH_2\\CH_2OH\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CH_2OH\\CHOH\\CHOH\\CH_2OH\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CHOH\\CHOH\\CO_2H\end{matrix}\right.$

Verbindungen sechswerthiger Radicale.

Mannit, $C_6H_{14}O_6$. Mannit ist der Alkohol des sechswerthigen Radicals C_6H_8; er findet sich in verschiedenen Pflanzen, namentlich verschiedenen Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt; man erhält daraus die reine Verbindung durch Ausziehen mit Weingeist und Umkrystallisiren als feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, die schwach süss schmecken und sich in Wasser und Weingeist lösen. Künstlich lässt sich der Mannit aus gewissen Zuckerarten darstellen, wenn man dieselben in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Durch gemässigte Oxidation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 Atome Wasserstoff entziehen und ihn in gährungsfähigen Zucker verwandeln; dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einfluss gewisser Fermente. Durch Platinschwarz wird Mannit in wässeriger Lösung zu Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxidirt.

Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit), $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(NO_2)_6\end{matrix}\right\}O_6$.

Bringt man Mannit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zusammen, so erhält man diesen Aether. Derselbe bildet kleine glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist und Aether; beim Erhitzen zersetzt er sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodirt er heftig. Der Mannit bildet auch zusammengesetzte Aether mit den fetten Säuren, z. B. Stearinsäure-Mannitäther, $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\(C_{18}H_{35}O)_6\end{matrix}\right\}O_6$, der eine fettähnliche feste Masse darstellt.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in derselben Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit, und es entsteht das Jodid eines einwerthigen secundären Alkohols, das Isohexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11\,HJ = C_6H_{13}J + 9\,H_3O + 5\,J_2.$$

Dasselbe Jodid erhält man durch Vereinigung von Jodwasserstoff mit Hexylen. Mit Wasser und Silberoxid behandelt entsteht daraus der secundäre Hexylalkohol, eine bei 137° sie-

dende Flüssigkeit, dessen rationelle Formel $C\begin{cases}CH_3\\C_4H_9\\H\\OH\end{cases}$ ist (s. S. 266), da er bei der Oxidation zuerst ein Aceton, $\begin{cases}CH_3\\CO\\C_4H_9\end{cases}$, giebt, welches bei weiterer Oxidation Buttersäure und Essigsäure liefert.

Kohlenhydrate.

Unter diesem Namen fasst man eine Gruppe von Verbindungen zusammen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und in welchen die beiden letzteren Elemente in demselben Verhältniss enthalten sind, als im Wasser. Die Körper, welche in diese Gruppe gehören, sind sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet und bilden einen sehr wichtigen Bestandtheil der Nahrungsmittel für Menschen und Thiere.

Ihre chemischen Beziehungen sind noch wenig erforscht, doch zeigen die meisten derselben das Verhalten mehrwerthiger Alkohole. Man theilt dieselben in drei Gruppen:

Erste Gruppe	Zweite Gruppe	Dritte Gruppe
$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{10}O_5$
+ Rohrzucker oder Saccharose	+ Traubenzucker oder Dextrose	+ Stärkemehl
+ Milchzucker oder Lactose	— Fruchtzucker oder Levulose	+ Glycogen
+ Melitose, Melezitose, Mycose	— Galactose	+ Dextrin
		Gummi
		— Inulin
		Cellulose
		Tunicin

Die löslichen dieser Verbindungen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen das polarisirte Licht, welche Eigenschaft als wichtiges Unterscheidungszeichen der einzelnen Körper dient. Wie Weinsäure und einige andere Substanzen besitzen sie die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man

bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen + und die linksdrehenden mit —.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich im Zuckerrohr in der Runkelrübe und im Zuckerahorn, in kleineren Mengen im Honig und vielen Früchten.

Das Zuckerrohr enthält ungefähr 18 Proc. Zucker; man erhitzt den Saft desselben nach dem Auspressen rasch auf 60°, fügt eine kleine Menge Kalkmilch hinzu, um das in dem Safte enthaltene Eiweiss niederzuschlagen und so die sonst durch dasselbe erzeugte Gährung zu verhindern. Sodann erhitzt man den Zuckersaft zum Kochen und entfernt den Schaum, welcher sich an der Oberfläche ansammelt, dampft die klare Flüssigkeit in kupfernen Pfannen ein, filtrirt durch Säcke von Leinenzeug, verdampft dann bis zur Syrupsconsistenz und lässt erkalten, wobei sich der Zucker in kleinen braungefärbten Krystallen ausscheidet (Rohrzucker). Aus der Mutterlauge erhält man durch weiteres Concentriren eine zweite Krystallisation, und zuletzt bleibt ein dicker brauner Syrup, die Melasse, welche nicht krystallisirbar ist. Der Rohrzucker wird nach Europa gebracht, um dort gereinigt oder raffinirt zu werden. Man löst zu diesem Zwecke denselben in Wasser, setzt etwas Kalk zu und filtrirt. Die braungefärbte Flüssigkeit wird entfärbt, indem man sie durch eine dicke Lage von Knochenkohle laufen lässt und das farblose Filtrat im luftverdünnten Raume soweit eindampft, dass die Flüssigkeit beim Erkalten krystallisirt. Im luftverdünnten Raume kocht die Zuckerlösung bei einer niederen Temperatur, als bei gewöhnlichem Luftdrucke, und dadurch wird sowohl vermieden, dass sich unkrystallisirbarer Zucker bildet, als auch dass durch zu starkes Erhitzen Verkohlung und Braunfärbung stattfindet. Die concentrirte Lösung lässt man entweder in Thonformen erkalten und erhält so den Hutzucker, oder man lässt die nicht zu concentrirte Lösung langsam verdunsten, wobei sich der Zucker in grossen Krystallen ausscheidet (Kandiszucker). Die Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben ist ganz ähnlich.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinischen Prismen; welche beim Zerschlagen im Dunkelen leuchten; sein specifisches Gewicht ist 1,606. Er löst sich in $^1/_3$ seines Gewichtes kalten und in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser; in verdünntem Weingeist ist er schwer löslich und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Bei 160° schmilzt der Zucker zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer

glasartigen amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, welche nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser und eine braungefärbte Masse, Caramel genannt, bleibt zurück. Von Salpetersäure wird der Zucker leicht oxidirt, und es bilden sich je nach der Dauer der Einwirkung und Concentration der Säure entweder Zuckersäure oder Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker rasch unter Entweichen von Schwefeldioxid. Behandelt man Zucker mit einem Gemische der beiden Säuren in der Kälte, so erhält man eine ätherartige Verbindung der Salpetersäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{18}\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}O_{11}$, welche wie Nitromannit durch Stoss explodirt.

Aus Salzlösungen der edlen Metalle reducirt der Rohrzucker beim Erwärmen der Metalle; aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes fällt er beim Kochen langsam Cuproxid, Cu_2O. Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, bringt man aber Hefe in die Lösung desselben, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser in gleiche Theile Trauben- und Fruchtzucker, welche beide gährungsfähig sind:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \overset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \overset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Dieselbe Veränderung erleidet der Zucker, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Der Rohrzucker verbindet sich mit Metalloxiden zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B. Zuckerkalk, $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO$; andere Oxide, z. B. Bleioxid, verbinden sich mit Zucker unter Austritt von Wasser, so dass das Metall einen Theil des Wasserstoffs ersetzt, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt nur in der Milch der Säugethiere vor; man erhält ihn durch Eindampfen von Molken in harten rhombischen Krystallen, welche 1 Molekül Krystallisationswasser enthalten, welches bei 140° entweicht. Der Milchzucker löst sich in 6 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers, schmeckt nur wenig süss und fühlt sich im Munde sandig an. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gährung ein. Mit faulem Käse geht er in Milchsäuregährung über; neben Milchsäure bilden sich dabei stets etwas Alkohol und Mannit.

Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Galactose, ein dem Traubenzucker ähnlicher Körper, welcher direct gäh-

rungsfähig ist und mit Salpetersäure oxidirt Schleimsäure liefert. Eine alkoholische Lösung eines Kupfersalzes wird von Milchzucker schon in der Kälte unter Abscheidung von Cuproxid reducirt. Mit Salpetersäure oxidirt, verwandelt sich der Milchzucker in Schleimsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Die Melitose findet sich in einer Art von Manna, welche in Van Diemensland aus Eucalyptusarten ausschwitzt. Die Melezitose oder Lärchenzucker kommt in einer mannaartigen Substanz vor, welche von *Pinus Larix* abstammt, und die Mycose ist im Mutterkorn enthalten.

Dextrose, $C_6H_6O_6$, Traubenzucker oder Stärkezucker. Diese Zuckerart ist in den meisten süssen Früchten und im Honig enthalten, begleitet von Levulose und etwas Rohrzucker; er findet sich ferner in geringer Menge als normaler Bestandtheil fast aller thierischen Flüssigkeiten, wie Blut, Eiweiss, Eigelb und Urin. In grösserer Menge, bis 10 Proc., findet er sich im Urin bei der Harnruhr. Der Traubenzucker bildet eine körnig krystallinische Masse oder kleine nadelförmige Krystalle, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ haben; beim Erhitzen entweicht das eine Molekül Wasser; er löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Aus alkalischen Kupferlösungen fällt er beim Erhitzen augenblicklich rothes Cuproxid; man benutzt diese Eigenschaft, um die Menge von Dextrose in einer Flüssigkeit nachzuweisen, indem man eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalte so lange zusetzt, als noch rothes Oxid ausfällt. Aus Silbersalzen fällt die Dextrose metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefässwänden als spiegelnde Fläche ab. Die Dextrose kann künstlich aus anderen Kohlenhydraten erhalten werden; Rohrzucker wird durch verdünnte Säuren in ein Gemisch gleicher Theile von Dextrose und Levulose verwandelt; kocht man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht nur Dextrose; dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkemehl durch Behandeln mit einem Malzaufguss.

Kommt die Dextrose zusammen mit Levulose vor, wie im

Honig, so kann man sie daraus erhalten, indem man den körnigen Rückstand auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Salpetersäure oxidirt die Dextrose zu Zuckersäure und Oxalsäure.

Levulose. Der linksdrehende Fruchtzucker ist nicht krystallisirbar und bildet einen farblosen Syrup, der sich leichter in Wasser und Alkohol löst als der Traubenzucker; er reducirt alkalische Kupferlösungen wie der letztere. Man stellt die Levulose am besten aus mit Säuren behandeltem Rohrzucker dar, dessen Lösung man mit gelöschtem Kalk zusammenreibt und den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung der Dextrose zu entfernen; den festen trocknen Rückstand, der aus der Kalkverbindung der Levulose besteht, zersetzt man mit Oxalsäure, filtrirt dann Calciumoxalat ab und concentrirt die Lösung durch Verdampfen.

Die beiden Säuren, Schleimsäure und Zuckersäure, welche man durch Oxidation der verschiedenen Zuckerarten mit Salpetersäure erhält, sind isomer und haben die Formel $C_6H_{10}O_8$; man kann dieselben als Oxidationsproducte des sechswerthigen Alkohols Mannit betrachten; durch Wasserstoff im Entstehungszustande geht der durch Säuren veränderte Rohrzucker in Mannit über und steht deshalb zu diesem Alkohol in ähnlicher Beziehung wie Aldehyd zum gewöhnlichen Alkohol:

Alkohol	C_2H_6O	Aldehyd	C_2H_4O	Essigsäure	$C_2H_4O_2$
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	Zucker	$C_6H_{12}O_6$	Mannitsäure	$C_6H_{12}O_7$
		Oxalsäure	$C_2H_2O_4$		
		Schleimsäure / Zuckersäure	$C_6H_{10}O_8$		

Gährung.

Unter Gährung versteht man eine eigenthümliche Art von Zersetzungen, welche ganz verschieden von den gewöhnlichen chemischen Veränderungen sind. Viele organische Stoffe sind fähig, in Gährung überzugehen, d. h. eine bestimmte Zersetzung zu erleiden, ohne dass ein anderer Körper an dieser Umsetzung direct Theil nimmt; es müssen aber dabei gewisse, ebenfalls in Zersetzung begriffene, stickstoffhaltige Körper (Eiweisssubstanzen) gegenwärtig sein. Man nennt

solche Stoffe Gährungsmittel oder Fermente, und je nach der Natur des gährenden Körpers oder des Fermentes sind die Producte der Gährung verschieden. Man glaubte lange, dass die Gährung durch die Zersetzung dieser Fermente hervorgerufen würde; aber neuere sorgfältige Untersuchungen haben gezeigt, dass die Gährung nur in Gegenwart gewisser organisirter Wesen stattfindet, dass dieselben die wirklichen Gährungserzeuger sind, dass der ganze Gährungsvorgang auf der Entwickelung mikroskopischer Pflanzen und Thiere beruht und dass jede eigenthümliche Species eine besondere Gährung hervorbringt. Damit die organisirten Wesen sich in der Flüssigkeit entwickeln können, ist vor allem nöthig, dass sie ihre richtige Nahrung vorfinden; wie die höheren Pflanzen, so erfordern auch diese winzigen Gebilde zu ihrer Ernährung Kohlensäure, Ammoniak und gewisse Salze, namentlich Phosphate; diese Nahrungsmittel werden denselben durch die vorhandenen Eiweisskörper geliefert; dieselben sind indess nicht nothwendig, und man kann dieselben durch rein anorganische Ammoniaksalze und Phosphate ersetzen. Ausserdem erfordert jede bestimmte Art der Gährung eine bestimmte Temperatur.

In vielen Fällen tritt Gährung ein, ohne dass der Flüssigkeit ein Ferment zugesetzt wurde; so kommt Most von selbst in Gährung; Bier, Wein, Milch, Urin werden sauer oder zersetzen sich, wenn sie lange Zeit der Luft ausgesetzt sind. Aber auch bei diesen Veränderungen sind stets Organismen vorhanden, und es sind wahre Gährungen; die atmosphärische Luft enthält nämlich immer eine grosse Menge von Keimen und Sporen niederer Organismen, welche, sobald sie eine Flüssigkeit treffen, in welcher die zu ihrer Entwickelung nothwendigen Bedingungen vorhanden sind, sich weiter entwickeln. Bringt man Flüssigkeiten, welche leicht in Gährung übergehen, nur mit solcher Luft in Berührung, welche man durch eine glühende Platinröhre geleitet hat, wodurch die Keimkörner zerstört werden, oder filtrirt man die Luft einfach durch Baumwolle, welche die Sporen zurückhält, so tritt keine Gährung ein, und die Flüssigkeit kann beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne dass die geringste Veränderung eintritt.

1) Alkoholgährung. Das Ferment der geistigen Gährung ist die Hefe; dieselbe ist ein aus einzelnen runden Zellen bestehendes Pflänzchen (*Mycoderma cerevisiae*), welches sich durch Knospung fortpflanzt. In verdünnten Lösungen der

Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$ erzeugt dieselbe eine regelmässig verlaufende Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Gegen 6 Proc. Zucker werden dabei auf andere Weise zersetzt. Aus einem Theil desselben bilden sich ungefähr 2,5 Proc. Glycerin und 0,6 bis 0,7 Proc. Bernsteinsäure; ein anderer Theil wird von der Hefe als Nahrung verbraucht und in Cellulose und Fette (1,2 bis 1,5 Proc.) verwandelt. Die geistige Gährung findet am schnellsten bei einer Temperatur von 25° bis 30° statt; unter 5° hört dieselbe auf.

2) Essiggährung. Die Umwandlung von verdünntem Weingeist in Essig findet ebenfalls nur in Gegenwart eines pflanzlichen Gebildes (*Mycoderma aceti*) statt (s. S. 283).

3) Milchsäuregährung. Auch das Ferment dieser Gährung ist ein Pflänzchen, in dessen Gegenwart der Zucker in Milchsäure zerfällt:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3.$$

Diese Zersetzung tritt leicht ein, hört aber auf, sobald die Flüssigkeit sauer wird; um die Gährung zu befördern, setzt man daher Kreide zu, wodurch die gebildete Milchsäure gebunden wird. Die günstigste Temperatur für die Bildung der Milchsäure ist 30 bis 35°.

4) Buttersäuregährung. Lässt man die bei der Milchsäuregährung erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei einer Temperatur über 36° stehen, so tritt weitere Zersetzung ein; es entwickelt sich Wasserstoff und die Milchsäure wird in Buttersäure verwandelt; diese Veränderung wird durch ein Infusorium veranlasst, welches merkwürdiger Weise in einer Atmosphäre von Wasserstoff lebt und sich fortpflanzt und durch freien Sauerstoff getödtet wird.

5) Schleimige Gährung. Bei dieser Gährung, welche ebenfalls durch ein pflanzliches Ferment veranlasst wird, verwandelt sich der Zucker in Mannit und eine besondere Art von Gummi.

Dextrin, $C_6H_{10}O$ (Stärkegummi). Wenn Stärkemehl auf 150° erhitzt wird, verwandelt es sich in eine leicht in Wasser lösliche gummiartige Substanz, welche Dextrin genannt wird.

Feuchtet man die Stärke mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Setzt man zu warmem Stärkekleister einen wässerigen Malzaufguss und erwärmt längere Zeit auf 60 bis 70°, so wird die Masse dünnflüssig, indem die Stärke sich in ein Gemisch von Dextrin und Dextrose verwandelt. Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche gummiartige Masse, welche sich leicht in Wasser löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Dextrose. Es wird im Grossen dargestellt und statt des arabischen Gummis verwendet.

Gummi, $C_6H_5O_{10}$. Unter dem Namen Gummi fasst man eine Anzahl Körper zusammen, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind; dieselben sind amorph, in Wasser mehr oder weniger löslich, unlöslich in Weingeist und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Das arabische Gummi kommt von verschiedenen Arten von Acacia und besteht aus den Calcium- und Kaliumsalzen der Gummisäure. Man erhält dieselbe als weisse amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt. Das Kirschgummi hat ähnliche Eigenschaften, ist aber nur zum Theil in Wasser löslich. Gummi-Traganth ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser quillt es zu einem Schleim auf.

Inulin ist in den Wurzeln vieler Pflanzen enthalten; es bildet den Uebergang von Gummi zu Stärke, in kaltem Wasser ist es wenig löslich und quillt nur auf; in kochendem Wasser löst es sich leicht; mit verdünnten Säuren gekocht wird es in Levulose verwandelt.

Glycogen oder thierisches Stärkemehl ist ein weisses amorphes Pulver, welches in der Leber enthalten ist; es ist in kaltem Wasser löslich und wird von verdünnten Säuren in Dextrose übergeführt.

Stärkemehl, $C_6H_{10}O_5$. Diese im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitete Substanz bildet ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus kleinen, runden oder länglichen Körnchen bestehend erscheint (Fig. 61 und 62 a. f. S.), welche eine organisirte Structur haben. Die Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden. So ist z. B. der Durchmesser von

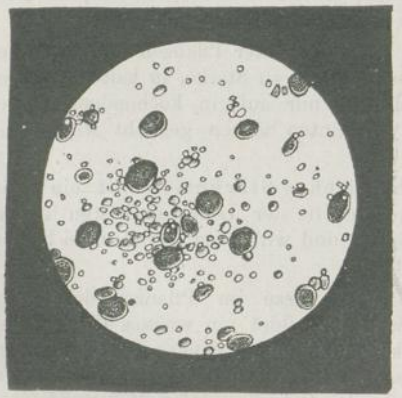
Kartoffelstärke . .	0,185 Mm.	Maisstärke	0,030 Mm.
Sagostärke	0,070 „	Hirsenstärke . . .	0,010 „
Weizenstärke . . .	0,050 „	Runkelrübenstärke	0,004 „

Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich; erhitzt man aber Stärkemehl mit Wasser auf 70 bis 72°, so schwillt es auf, indem die Körper platzen, und es bildet sich eine dicke schleimige Masse, der Stärkekleister. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein zertheilt, dass sie durch das Filter gehen; durch fortgesetztes Kochen werden sie vollkommen löslich, und die Flüssigkeit wird klar. Aus dieser Lösung fällt Alkohol ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver (lösliches Stärkemehl). Wird Stärke auf 160° erhitzt, so wird sie in Dextrin verwandelt. Das unlösliche wie das lösliche Stärkemehl bilden mit Jod eine tief blau gefärbte Verbindung; kocht man diese Jodstärke mit Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder. Diese Reaction ist charakteristisch für Stärkemehl; Dextrin und die ande-

Fig. 61.

Kartoffelstärke.

Fig. 62.



Weizenstärke.

ren mit Stärke isomeren Körper werden durch Jod nicht gebläut. Erwärmt man Stärkekleister auf 70° und setzt einen Malzaufguss hinzu, so wird derselbe dünnflüssig; das Malz enthält eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz, Diastase genannt, unter deren Einfluss das Stärkemehl sich unter Aufnahme von Wasser in Dextrin und Dextrose verwandelt; durch längere Einwirkung der Diastase geht das Dextrin nach und nach in Dextrose über:

$$3\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = \overset{\text{Dextrin}}{2\,C_6H_{10}O_5} + \overset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Verdünnte Schwefelsäure hat eine ganz ähnliche Wirkung wie die Diastase. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird es ebenfalls ohne Gasentwickelung gelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt ein weisses Pulver, Xyloïdin, $C_{12}H_9(NO_2)O_{10}$ genannt, heraus; dasselbe verpufft beim Erhitzen und explodirt beim Daraufschlagen mit dem Hammer. Die Molecularformel des Stärkemehls ist nicht sicher festgestellt; aber jedenfalls ein Vielfaches der obigen einfachsten Formel.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$. Die Cellulose bildet das feste Gerüste des Pflanzenkörpers; man erhält dieselbe am besten rein aus Baumwolle oder Leinenfaser, aus welchen man die Beimischungen durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Kalilauge, verdünnten Säuren, Aether u. s. w., entfernt. Die Cellulose ist ein weisser Körper, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und immer die Structur des Pflanzengewebes zeigt, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferoxid in Ammoniak; Säuren fällen sie daraus wieder als weisse, amorphe Masse. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose zuerst in eine in Wasser unlösliche Substanz, welche von Jod blau gefärbt wird; bei längerer Einwirkung entsteht ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper. Kocht man die saure Lösung mit Wasser längere Zeit, so entsteht ein gährungsfähiger Zucker. Taucht man Papier (das hauptsächlich aus Cellulose besteht) in Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist, und wäscht dann gut aus, so erhält man das Pergamentpapier, welches grosse Aehnlichkeit mit Pergament und thierischen Blasen hat und zur Dialyse (s. Seite 114) verwendet wird.

Schiessbaumwolle oder Pyroxylin. Taucht man Baum-

wolle oder Papier in concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bleiben dieselben anscheinend unverändert; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigt es sich jedoch, dass sich eine leicht entzündliche explodirende Verbindung gebildet hat, indem ein Theil des Wasserstoffs der Cellulose durch die einwerthige Atomgruppe NO_2 ersetzt worden ist. Je nach der Darstellung sind die Eigenschaften des erhaltenen Productes verschieden. Die lösliche Schiesswolle oder Collodionwolle ist nicht sehr explosiv und löst sich in einem Gemische von Alkohol und Aether zu einer klaren Flüssigkeit, Collodium genannt. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Pyroxylin als durchsichtige Haut zurück. Das Collodium wird in der Photographie gebraucht, um Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, welche Silbersalze enthält, zu überziehen. Die in Aether unlösliche Schiesswolle explodirt sehr heftig und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$. Mit Eisenchlorürlösung behandelt wird sie, sowie das lösliche Pyroxylin, wieder in gewöhnliche Cellulose verwandelt:

$$C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10} + 6H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + 6HNO_3.$$

Die freiwerdende Salpetersäure verwandelt das Ferrosalz in eine Ferridverbindung und Stickoxid entweicht.

Die Schiessbaumwolle ist als Ersatzmittel für Schiesspulver vorgeschlagen worden, aber noch wenig in Aufnahme gekommen. Ihre Vorzüge sind: 1. dass für dieselbe Gewichtsmenge die explodirende Kraft der Schiesswolle grösser ist, als die des Pulvers; 2. dass die Schiesswolle beim Verbrennen keinen festen Rückstand hinterlässt (indem sie sich in Kohlendioxid Wasser und Stickstoff verwandelt) und deshalb die Schiesswaffen rein hält; 3. wird die Schiesswolle mit Wasser befeuchtet, so wird sie unentzündlich, erhält aber durchs Trocknen alle ihre explosiven Eigenschaften wieder.

Tunicin ist eine der Cellulose sehr ähnliche Substanz, welche in den Säcken der Seescheiden (Ascidien) enthalten ist.

Glucoside.

Im Pflanzenreiche finden sich eine grosse Menge von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, in gährungsfähigen Zucker und andere Körper zerfallen; man nennt dieselben Glucoside und kann dieselben als eine Art zusammengesetzter Aether des Zuckers betrachten. Viele der sogenannten Bitter-

stoffe, Farbstoffe u. s. w. gehören in diese Gruppe. Wir können nur einige der wichtigsten dieser Verbindungen näher betrachten.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. Das ätherische Senföl oder Allylsulfocyanat ist im Samen des schwarzen Senfes nicht fertig gebildet enthalten, sondern es entsteht durch eine Art Gährung aus dem Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Myronsäure. Wird der gepulverte Senfsamen mit Wasser übergossen, so zerfällt das Salz unter dem Einfluss eines im Senfsamen vorkommenden Fermentes in Kaliumhydrosulfat, Senföl und Zucker:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + C_6H_{12}O_6.$$

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O$, findet sich in den bitteren Mandeln; man erhält es daraus durch Ausziehen mit Weingeist und Fällen mit Aether in Form kleiner weisser Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Durch verdünnte Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin, einem in den Mandeln enthaltenen eiweissartigen Stoffe, wird es in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker zerlegt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6.$$

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. Dieses Glucosid kommt in der Rinde der Weiden und Pappelarten vor und ist auch im Bibergeil (*castoreum*) gefunden worden. Es besteht aus weissen glänzenden Krystallblättchen, ist löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether und besitzt einen stark bitteren Geschmack. Durch gewisse Fermente zerfällt es in Zucker und Saligenin, $C_7H_8O_2$:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

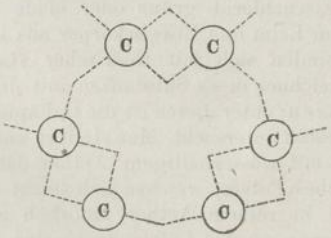
Tannin oder Gerbsäure, $C_{27}H_{22}O_{17}$. Im Pflanzenreich sehr verbreitet finden sich eine Anzahl von Verbindungen, welche schwach sauer reagiren, stark zusammenziehend schmecken und mit Eisenchlorid grüne oder blaue Fällung geben. Dieselben schlagen Leim und Eiweisskörper aus ihren Lösungen nieder und verbinden sich mit thierischer Haut und bilden Leder. Man bezeichnet diese Substanzen mit dem allgemeinen Namen Gerbsäuren; unter diesen ist die Galläpfelgerbsäure oder das Tannin am besten untersucht. Man stellt es aus den Galläpfeln durch Ausziehen mit wasserhaltigem Aether dar; es bildet ein amorphes gelbliches Pulver, welches sich leicht in Alkohol und Wasser löst und in reinem Aether unlöslich ist. Lässt man eine Gerbsäurelösung an der Luft stehen, oder kocht man die-

selbe mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich Gallussäure, $C_7H_6O_5$, und Zucker:

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich von den bisher betrachteten dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, und dass sie zum mindesten 6 Atome dieses Elementes enthalten. Die Kohlenstoffatome müssen also in den aromatischen Körpern dichter an einander gelagert sein, oder sich gegenseitig mit mehr als einer Verbindungseinheit gebunden haben. Die einfachste Verbindung in dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs sich 18 gegenseitig gesättigt haben und die sechs übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen der aromatischen Gruppe auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Elemente oder Radicale ersetzt wird; dieselben enthalten folglich alle einen gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern, der aus 6 Atomen besteht, deren jedes noch eine nicht mit dem Kohlenstoffe des Kernes gesättigte Verbindungseinheit besitzt; die Constitution dieser Gruppe von Kohlenstoffatomen lässt sich durch folgende graphische Formel wiedergeben:



Die Kohlenstoffatome sind also abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; werden die übrigen sechs durch Wasserstoff gesättigt, so hat man Benzol. Wird für 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor substituirt, so erhält man Chlorbenzol, eine Verbindung, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und in welcher das Chlor nicht so leicht gegen einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann, als wie bei den Chloriden der Alkoholradicale.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Brom- und Jodsubstitutionsproducte. Tritt an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so erhält man eine alkoholartige Verbindung, Phenol genannt, welche sich von den eigentlichen Alkoholen gerade so unterscheidet, wie das Monochlorbenzol von den Chloriden, d. h. die Gruppe OH ist im Phenol fester gebunden, als in den Alkoholen. Der Wasserstoff des Benzols wird sehr leicht durch NO_2, das Radical der Salpetersäure, ersetzt; hierdurch entstehen Nitroverbindungen des Benzols, und dieselben lassen sich leicht durch Reduction in Stickstoffbasen oder Amidoderivate überführen, welche die einwerthige Gruppe NH_2 enthalten. Die wichtigsten einfachen Verbindungen, welche sich vom Benzol ableiten, sind also die folgenden:

Benzol	C_6H_6
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Phenol	C_6H_5OH
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Amidobenzol oder Anilin . .	$C_6H_5NH_2$.

Mehrere dieser Radicale können aber auch gleichzeitig mehrere Wasserstoffatome im Benzol ersetzen, und hierdurch wird die Anzahl der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff sehr bedeutend. Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol oder dessen Derivaten kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die kohlenstoffreicheren Körper dieser Gruppe. Wir kennen z. B. Kohlenwasserstoffe, welche mit Benzol eine homologe Reihe bilden, oder von denen ein jeder 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als der vorhergehende; dieselben sind Benzol, in welchem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Methyl, CH_3, ersetzt sind:

			Siedepunkt.
Benzol	C_6H_6		82°
Toluol oder Methylbenzol .	C_7H_8	$= C_6H_5\ CH_3$	111°
Xylol oder Dimethylbenzol .	C_8H_{10}	$= C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	139°
Cumol oder Trimethylbenzol	C_9H_{12}	$= C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$	168°

In diesen Verbindungen kann der Wasserstoff des Benzolrestes gerade wie im Benzol selbst durch Elemente oder Radicale ersetzt werden, und es entstehen hierdurch Substitutionsderivate, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten; aber auch im Methyl kann eine solche Substitution stattfinden und hierdurch werden Verbindungen erzeugt, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen. Vom Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol, $C_6H_5CH_3$.

Monochlortoluol	$C_6H_4Cl\ CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$
Cressol	$C_6H_4OH\ CH_3$	Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2\}O$ (H)
Nitrotoluol . .	$C_6H_4NO_2\ CH_3$	—	
Amidotoluol . .	$C_6H_4NH_2\ CH_3$	Benzylamin .	$C_6H_5CH_2\}N$ (H, H)

Durch Oxidation erhält man aus dem Benzylalkohol den Benzoylaldehyd, C_6H_5COH, und die Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$.

Di- und Trimethylbenzol geben ähnliche isomere Doppelreihen. Statt Methyl können aber auch alle anderen bekannten einwerthigen Alkoholradicale für Wasserstoff substituirt werden, und da in denselben ebenfalls solche Substitutionen möglich sind, so sieht man leicht ein, dass die Anzahl der aromatischen Verbindungen nicht nur eine ausserordentlich grosse ist, sondern dass auch in denselben eine fast unbegrenzte Menge isomerer Körper vorkommt.

So sind z. B. isomer:

1. Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ und Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$.

2. Cumol oder Trimethylbenzol, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$,

Aethyltoluol, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$, und Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$.

Da alle diese Kohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, so ist es von grosser Wichtigkeit, dieselben sicher unterscheiden zu können, und dieses ist sehr leicht, da, wenn man dieselben mit oxidirenden Mitteln, wie verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure, behandelt, jedes der angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl übergeführt wird. So geben Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5CH_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5C_5H_{11}$, bei der Oxidation eine und dieselbe Säure, nämlich Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Das mit dem Aethylbenzol isomere Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, giebt als erstes Product die einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}\right.$, welche durch weitere Oxidation in die zweibasische Terephtalsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$, übergeführt wird, und dieselbe Säure entsteht aus Methyltoluol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$, und Diäthylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$. Der von den Kohlenwasserstoffen durch diese Oxidationen abgespaltene Kohlenstoff wird dabei zu Kohlendioxid oder zu Essigsäure oxidirt.

Benzol, C_6H_6. Der Benzol kann synthetisch aus den Elementen aufgebaut werden. Erhitzt man nämlich Acetylen, welches bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, auf eine etwas unter Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptproduct Triacetylen oder Benzol:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich dargestellt; auch in einigen Steinölen ist etwas Benzol enthalten. Reines Benzol lässt sich leicht durch Destillation von Benzoësäure oder Terephtalsäure mit Kalk darstellen:

$$C_6H_5\ CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht; es siedet bei 82° und erstarrt bei 4,5° zu einer weissen krystallinischen Masse. Chlor und Brom greifen das Benzol leicht an und bilden Substitutionsproducte, indem 1 Atom Wasserstoff nach dem andern durch dieselben ersetzt wird.

So hat man die folgenden Chlorverbindungen dargestellt:

$$C_6H_5Cl$$
$$C_6H_4Cl_2$$
$$C_6H_3Cl_3$$
$$C_6H_2Cl_4$$
$$C_6H\ Cl_5$$
$$C_6Cl_6.$$

Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwickelung in concentrirter Salpetersäure; fügt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, heraus:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht und deshalb in der Parfümerie Verwendung findet. Durch reducirende Mittel wird es in Anilin verwandelt. Erwärmt man Benzol mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bildet sich Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, eine weisse, feste, in Nadeln krystallisirende Substanz.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol bildet sich die Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Dieselbe bildet kleine weisse Krystalle, ist sehr beständig, und kann mit Wasser, so wie Alkalien ohne Zersetzung gekocht werden.

Phenol oder Carbolsäure, C_6H_5OH, ist ein weisser in langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im schweren Steinkohlenöl vorkommt. Aus Benzol erhält man diese Verbindung, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Aetzkali schmilzt:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$

Das Phenol schmilzt bei 42° und siedet bei 184°. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden und ätzenden Geschmack; es besitzt keine saure Reaction, geht aber mit Metalloxiden salzartige Verbindungen ein und wird deshalb auch Carbolsäure genannt. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Phosphorpentachlorid führt es in Monochlorbenzol über:

$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Das Phenol wird für sich oder mit Kalk verbunden als Desinficirmittel gebraucht, da es in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Zersetzung und Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern; das Phenol kommt im Handel häufig unter dem falschen Namen Kreosot vor. Das echte Kreosot wird weiter unten beschrieben werden.

Trinitrophenol oder Picrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3OH$. Concentrirte Salpetersäure greift Phenol heftig an und ersetzt je nach der Dauer der Einwirkung eins, zwei oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2. Die Trinitroverbindung ist unter dem Namen Picrinsäure bekannt; dieselbe bildet gelbe Krystalle, ist löslich in Wasser und hat einen stark bitteren Geschmack. Ausser Phenol geben noch viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper Picrinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure. Die Picrinsäure färbt Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Verwendung.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5NH_2$. Nitrobenzol wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande leicht in Anilin verwandelt:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Um diese Reduction im Kleinen auszuführen, bringt man das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; man erhält eine klare Lösung, aus der sich bei Zusatz eines Alkalis das Anilin in öligen Tropfen ausscheidet. Fabrikmässig stellt man Anilin dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenfeilspänen und Essigsäure destillirt. Das Anilin findet sich ausserdem in den Destillationsproducten der Steinkohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei 0° das specifische Gewicht 1,036 hat und bei 182° siedet; in Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Das Anilin reagirt nicht alkalisch, neutralisirt aber Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Der in der Gruppe NH_2 enthaltene Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden; das Anilin vereinigt sich nämlich direct wie das Ammoniak nicht bloss mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradicale, z. B. Aethyljodid; diese Verbindung wird durch Aetzkali zersetzt, und es entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases}$; auf dieselbe Weise kann das zweite Wasserstoffatom durch ein

Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxid zersetzt wird, wodurch eine dem Teträthylammoniumhydroxid ähnliche, stark ätzende und nicht flüchtige Base entsteht:

$$\text{Anilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Aethylanilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$\text{Diäthylanilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$\text{Triäthylphenylammoniumhydroxid } \left.\begin{matrix}C_6H_5(C_2H_5)_3N\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Das Anilin verhält sich hiernach den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb auch Phenylamin genannt, d. h. Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist. Tritt ein Säureradical an die Stelle von Wasserstoff in NH_2, so erhält man ein Anilid. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH_2H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \overset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right.}.$$

Das Anilin wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt und zur Bereitung der Anilinfarben verwendet, welche in der Kattundruckerei und Seiden- und Wollenfärberei eine ausgebreitete Anwendung finden.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Roth übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bringt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammen, so entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche indess bald wieder verschwindet. Der blauviolette Farbstoff, welcher bei diesen Reactionen sich bildet, wird im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Anilinpurpur oder Mauve; derselbe enthält eine Stickstoffbase, welche Mauveïn genannt wird. Das Mauveïn hat die Formel $C_{27}H_{24}N_4$; seine Constitution ist bis jetzt nicht näher ermittelt, ebensowenig als die Beziehung, in welcher es zu Anilin steht. Man erhält diesen Farbstoff durch Vermischen kalter verdünnter Lösungen von Kaliumdichromat und Anilinsulfat, oder durch Kochen einer Lösung

von Anilinsulfat und Kupferchlorid. In beiden Fällen entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher ein Gemenge verschiedener Körper ist und nur wenige Procente Mauve enthält; der Niederschlag wird getrocknet und der Farbstoff mit Weingeist ausgezogen. Die anderen Anilinfarben werden später beschrieben werden.

Durch Reduction von Dinitrobenzol erhält man Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, eine Stickstoffbase, von der drei isomere Modificationen bekannt sind, und von welcher sich, wie vom Anilin, eine grosse Anzahl von Derivaten ableiten.

Leitet man in eine wässerige Lösung von Anilinnitrat unter guter Abkühlung Stickstofftrioxid ein, so bildet sich Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2, NO_3$:

$$C_6H_5(NH_2)NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2,NO_3 + 2H_2O$$

Diese Verbindung, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, hat die Eigenschaft, beim Stoss, so wie beim Erhitzen mit ausnehmender Heftigkeit zu explodiren. Mit Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Diazobenzolsulfat $\left.\begin{matrix}C_6H_5N_2\\C_6H_5N_2\end{matrix}\right\}SO_4$, welches ebenfalls höchst explosiv ist. Vermischt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit Anilin, so bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2,NH(C_6H_5)$, welches in goldgelben Krystallen auftritt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich in Lösung in Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2,C_6H_4(NH_2)$, umzusetzen, welches nicht explosiv ist und unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff Verwendung findet.

In den Diazoverbindungen tritt N_2 als zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben:

$$C_6H_5 - N = N -$$

Die Gruppe Diazobenzol verhält sich als ein einwerthiges Radical, welches den Wasserstoff von Säuren, Hydroxiden und der Gruppe NH_2 u. s. w. ersetzen kann; so kennt man folgende Verbindungen: Diazobenzolkali $C_6H_5N_2OK$, Diazobenzolsilberoxid $C_6H_5N_2OAq$, Diazobenzolbromid $C_6H_5N_2Br$ u. s. w.

Wird die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes gekocht, so entweicht Stickstoff und es bildet sich Phenol:

$$C_6H_5N_2,NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2.$$

Sind dabei starke Säuren gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction. So erzeugt Salpetersäure je nach der

Concentration, die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoffsäure bildet Monojodbenzol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + HJ = C_6H_5J + HNO_3 + N_2$$

Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dieser Körper, welcher weisse glänzende Krystalle bildet, steht zu Phenol in einer ähnlichen Beziehung, wie Aethylenalkohol zu Aethylalkohol. Das Brenzcatechin findet sich in den Producten der trocknen Destillation des Catechu (der eingetrocknete Auszug von *Acacia Catechu*), mehrerer Gummiharze und des Holzes. Im Holztheer ist ausserdem noch das echte Kreosot enthalten, eine farblose Flüssigkeit, aus der man zwei Verbindungen abgeschieden hat, das Guajacol, $C_7H_8O_2$, und das Kreosol, $C_8H_{10}O_2$; beide Körper treten auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auf. Das Guajacol giebt mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Methyljodid und Brenzcatechin und ist daher Methyl-Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$.

Kreosol liefert unter denselben Umständen Methyljodid und die Verbindung $C_7H_8O_2$, welche homolog mit Brenzcatechin ist.

Isomer mit Brenzcatechin sind das Resorcin, ein Zersetzungsproduct mehrerer Gummiharze durch schmelzendes Aetzkali, sowie das Hydrochinon, eine Verbindung, welche bei trockner Destillation Chinasäure sowie durch Zusammenschmelzen von Jodphenol mit Aetzkali erhalten wird. Die Isomerie dieser drei Verbindungen findet darin ihre Erklärung, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten des Benzolkerns befinden. Im Hydrochinon sind dieselben mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in Verbindung, durch Oxidation geht dasselbe leicht in Chinon, $C_6H_4O_2$, über:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + H_2O.$$

Das Chinon bildet goldgelbe Nadeln, welche erstickend, dem Jod ähnlich riechen; das Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Chinon, Phenol und viele andere aromatische Verbindungen; es bildet kleine goldgelbe Schuppen und ist eine sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen wird.

Toluol, $C_6H_5CH_3$. Ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid wird von Natrium heftig angegriffen und es entsteht Methylbenzol:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Das Methylbenzol oder Toluol kommt mit Benzol im Steinkohlentheer vor und findet sich ausserdem in den Destillationsproducten von Holz, Harzen und anderen Substanzen; es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt.

Durch Einwirkung oxidirender Substanzen erzeugt das Toluol Benzoësäure; Chlor verwandelt es in der Kälte in Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4NO_2CH_3$, ein dem Nitrobenzol sehr ähnlicher Körper, übergeführt; beim Kochen entsteht das feste Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$. Nitrotoluol giebt mit Reductionsmitteln behandelt Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4NH_2CH_3$, eine krystallinische Substanz, deren Salze schön krystallisiren. Das Toluidin schmilzt bei 40,5° und siedet bei 198°.

Cressol, C_6H_4OH,CH_3. Diese dem Phenol sehr ähnliche Substanz findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und im echten Kreosot. Die käufliche Carbolsäure ist ein Gemisch von Phenol und Cressol. Das Cressol siedet bei 203°.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base sind der im Handel unter dem Namen Anilinroth oder Fuchsin vorkommende, prachtvoll rothe Farbstoff. Man erhält dasselbe durch Oxidation eines Gemisches von Anilin und Toluidin, welches man mit Arsensäure erhitzt; ausser Arsensäure können auch viele andere, leicht reducirbare Metallverbindungen dazu verwendet werden:

$$C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O.$$

Die Salze des Rosanilins erscheinen im auffallenden Lichte grün, metallglänzend, im durchfallenden Lichte roth; sie lösen sich in Weingeist mit prachtvoll rother Farbe. Setzt man zu dieser Auflösung Kalilauge oder Ammoniak, so verschwindet die Farbe; das freie Rosanilin ist ein farbloser Körper, und nur seine Salze sind gefärbt, die Farbe erscheint deshalb wieder auf Zusatz einer Säure. Das Rosanilin nimmt, mit reducirenden Substanzen behandelt, 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, deren Salze farblos sind, und sich leicht durch Oxidation wieder in Rosanilinsalze verwandeln.

Im Rosanilin lassen sich leicht drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen haben eine prachtvoll blauviolette Farbe und finden in der Färberei Ver-

wendung, namentlich die des Triäthylrosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, das den Namen Hoffmann's Violett führt.

Erhitzt man Rosanilin mit Anilin, so erhält man das Anilinblau oder Rosanilin, in welchem drei Wasserstoffatome durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt sind:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3NH_3.$$

Der unter dem Namen Anilingrün bekannte prachtvolle Farbstoff wird durch Einwirkung von Aldehyd und Natriumhyposulfit auf Rosanilinsalze erhalten; seine Zusammensetzung ist bis jetzt nicht bekannt. Derselbe oder ein ihm sehr ähnlicher Farbstoff bildet sich neben Anilinviolett beim Erhitzen von Rosanilin mit den Alkoholjodiden.

Benzylverbindungen.

Wenn Chlor in der Kälte auf Toluol einwirkt, so bildet sich Chlortoluol, indem das Chlor Wasserstoff in dem Benzolreste ersetzt; leitet man aber Chlor in kochendes Toluol, so tritt dasselbe an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl, und es entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann. Erhitzt man es z. B. mit Ammoniak, so erhält man das Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, welches eine starke Aminbase ist; mit Essigsäure und Kaliumacetat erhitzt, bildet sich Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}O$.

Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; man stellt denselben am besten aus Bittermandelöl (dem Aldehyd dieser Reihe) dar, welches man mit Natriumamalgam und Wasser behandelt.

Benzoylaldehyd, C_6H_5COH (Bittermandelöl). Durch Oxidation verwandelt sich Benzylalkohol in Benzoylaldehyd, dieselbe Substanz, welche durch Zersetzung des Amygdalins entsteht. Das Bittermandelöl erhält man am besten durch Destillation der vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln mit Wasser. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet; das im Handel vorkommende enthält Blausäure und ist deshalb giftig.

Das Bittermandelöl entsteht ferner, wenn man ein Gemisch

eines Formates und Benzoats destillirt; eine Bildungsweise, welche ganz analog der des Acetylaldehyds ist.

Der Luft ausgesetzt oder mit oxidirenden Körpern behandelt geht es in Benzoësäure über.

Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen, namentlich im Benzoëharz, und im Harn der Grasfresser. Sie entsteht bei der Oxidation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch erhält man die Benzoësäure aus Benzol, wenn man zu Monojodbenzol Natrium fügt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5J + Na_2 + CO_2 = C_6H_5CO_2Na + NaJ.$$

Aus Anilin erhält man dieselbe, indem man es mit Oxalsäure rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, wobei Formanilid, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right.$, überdestillirt:

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5NHCHO + H_2O + CO_2.$$

Wird diese Verbindung mit starker Salzsäure destillirt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in das Benzonitril, C_6H_5CN, welches mit Kalilauge gekocht Benzoësäure giebt.

Aus Benzoëharz erhält man die Säure durch Sublimation. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, glänzenden Blättern; sie schmilzt bei 121° und siedet bei 250°; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferridbenzoat.

Von starker Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoësäure, Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet.

Benzoylchlorid, C_6H_5COCl. Eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure oder durch Erhitzen von Benzol und Carbonylchlorid erhält:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + ClH.$$

Mit Wasser zerfällt dieselbe, ähnlich wie alle Säurechloride, in Salzsäure und Benzoësäure.

Benzoylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine feste, krystallinische Substanz, welche man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bariumdioxid erhält; beim Erhitzen verpufft dieselbe heftig wie Acetylperoxid.

Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Benzoylchlorid auf Kaliumbenzoat einwirkt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\K\end{matrix}\right\}O + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Es ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und bei 310° siedet. Erhitzt man Acetylchlorid mit Kaliumbenzoat, so erhält man das gemischte Anhydrid $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$.

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$. Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Dieselbe bildet säulenförmige Krystalle, die sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind; erhitzt man die Hippursäure mit Säuren oder Alkalien, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll. Umgekehrt lässt sich die Hippursäure aus Benzoësäure künstlich darstellen, wenn man Glycocollzink mit Benzoylchlorid erhitzt. Die Hippursäure ist demnach Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl, C_6H_5CO, ersetzt ist:

Glycocoll

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right\}N$$

Hippursäure

$$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right\}N.$$

Benzoësäure wird beim Durchgang durch den menschlichen und thierischen Körper vollständig in Hippursäure verwandelt und als solche im Urin ausgeschieden.

Salicylverbindungen.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich enge an die Benzyl- und Benzoylverbindungen an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle eines Atomes Wasserstoff im Benzolreste die Gruppe OH enthalten; sie leiten sich daher vom Phenol auf dieselbe Weise ab, wie die Benzylverbindungen von Benzol.

Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$. Das flüchtige Oel der Blüthen von *Spiraea ulmaria* und anderer Spiraeaarten besteht hauptsächlich aus diesem Aldehyd; derselbe bildet sich bei der Oxidation des Salicins oder vielmehr des daraus durch Einwirkung von Säuren entstehenden Saligenins, $C_7H_8O_4$. Salicylaldehyd verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Saligenin, welches demnach der Alkohol der Reihe ist, und in naher Beziehung zu Benzylalkohol sowohl, als zu Cressol steht:

Benzylalkohol	Cressol	Saligenin
$C_6H_5\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\Big\}O$	$C_6H_4(OH)CH_3$	$C_6H_4(OH)\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\Big\}O$.

Durch Oxidation geht der Salicylaldehyd in Salicylsäure über.

Salicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$. Diese Säure findet sich neben ihrem Aldehyd in verschiedenen Spiraeaarten und entsteht durch Oxidation von Salicin u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn man Natrium in Phenol einträgt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases}.$$

Die Salicylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen, beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol. Die Salicylsäure ist einbasisch, da sie die Gruppe Carboxyl nur einmal enthält; auf der anderen Seite aber verhält sich diese Säure als Phenol, ähnlich wie die Milchsäure halb Alkohol und halb Säure ist, und der Wasserstoff des Hydroxyls kann, wie im Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht aus dem Methyläther dieser Säure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases}$.

Gallussäure, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$. Die Bildung dieser Säure aus Tannin wurde oben schon erwähnt; dieselbe bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt:

$$C_6H_2J_2(OH)CO_2H + 2KOH = 2KJ + C_6H_2(OH)_3CO_2H.$$

Dieselbe ist demnach Salicylsäure, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind; beim Erhitzen zerfällt dieselbe in Kohlendioxid und Trihydroxylbenzol oder Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$.

Cumarin, $C_6H_3 \begin{cases} CO \\ C_2H_3O \end{cases}$. Diese Verbindung, welche in weissen Krystallen auftritt, findet sich im Waldmeister, den Tonkabohnen, verschiedenen Steinkleearten und anderen Pflanzen und ertheilt denselben ihren angenehmen Geruch. Künstlich erhält man dasselbe, wenn man Essigsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + C_6H_4 \begin{cases} COH \\ OK \end{cases} = C_6H_3 \begin{cases} CO \\ C_2H_3O \end{cases} + C_2H_3KO_2 + H_2O.$$

Die beiden Kohlenwasserstoffe Xylol und Cumol finden sich ebenfalls im Steinkohlentheer; synthetisch erhält man dieselben auf ähnliche Weise wie Toluol. Die Derivate derselben haben die grösste Aehnlichkeit mit denen von Benzol und Toluol; das Römisch-Camillenöl enthält neben Cuminaldehyd den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$; durch Oxidation wird derselbe in Terephtalsäure verwandelt; da derselbe von Diäthylbenzol verschieden ist, so muss er Methylpropylbenzol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$, sein.

Indigo. Dieser wichtige Farbstoff wird aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten, gewonnen; dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen; es tritt Gährung ein, und man erhält eine gelbe Lösung, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Der färbende Bestandtheil im Indigo ist das Indigotin oder Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das man durch Sublimation des käuflichen Indigos in kleinen kupferglänzenden Krystallen erhält. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von rauchender Schwefelsäure wird es zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit gelöst. In Gegenwart reducirender Körper löst sich Indigo in alkalischen Flüssigkeiten auf; diese Lösung ist farblos und enthält Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Man benutzt diese Eigenschaft des Indigos in der Färberei zur Bereitung der Indigoküpe. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Thl. Indigo, 2 Thle. Eisenvitriol, 3 Thle. gelöschten Kalk mit 200 Thln. Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht und dann an die Luft gehängt, wobei es sich echt blau färbt, indem das Indigoweiss durch Oxidation in Indigoblau übergeht, welches sich in den Fasern des Gewebes niederschlägt:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Indigo mit Aetzkali geschmolzen geht in Salicylsäure über:

$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8H_2O = 2C_7H_6O_3 + 2CO_2 + 4H_2 + 2NH_3$.

Durch gemässigte Oxidation verwandelt sich das Indigoblau in Isatin, $C_8H_5NO_2$, eine in grossen gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit Aetzkali destillirt Anilin giebt:

$$C_8H_5NO_2 + 4KOH = C_6H_7N + 2(K_2CO_3) + H_2.$$

Wird Indigblau mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es ebenfalls zu Indigweiss reducirt, welches dann durch weitere Reduction in eine gelbe Verbindung übergeht, welche mit Zinkstaub und Wasser erhitzt, sich in Indol, C_8H_7N, verwandelt. Das Indol ist ein krystallinischer Körper, der bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und einen unangenehmen Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet die Muttersubstanz des Indigoblaus und seiner Abkömmlinge; wie die Bildung von Anilin und Salicylsäure zeigt, enthalten dieselben die Kohlenstoffgruppe des Benzols und die folgenden Formeln geben die Constitution derselben:

$C_6H_4 . C_2H_3N$ . . . . . Indol

$C_6H_3(OH) . C_2OHN$ . . . . Isatin

$\left.\begin{matrix}C_6H_4 . C_2HN\\C_6H_4 . C_2HN\end{matrix}\right\}O_2$ . . . . . Indigoblau

$\left.\begin{matrix}C_6H_4 . C_2H(OH)N\\C_6H_4 . C_2H_2N\end{matrix}\right\}O$ . . . Indigoweiss.

Zimmtgruppe.

Styrol oder Cinnamol, C_8H_8. Dieser Kohlenwasserstoff ist im flüssigen Storax enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser erhalten. Styrol entsteht ferner neben Benzol, wenn man Acetylen einer hohen Temperatur aussetzt:

$$4C_2H_2 = C_8H_8.$$

Das Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ähnlich wie Benzol riecht und bei 146° siedet. Durch wässerige Chromsäure wird dasselbe zu Benzoësäure oxidirt; man kann dasselbe daher als Benzol betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe C_2H_3 ersetzt ist. Wie das Benzol entstehen aus demselben leicht Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und Nitroderivate.

Zimmtalkohol, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$. Der flüssige Storax und der

Perubalsam enthalten eine krystallinische Substanz, das Styracin, welches der Zimmtsäureäther dieses Alkohols ist und die Formel $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\C_9H_7O\end{matrix}\right\}O$ hat. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird dieser Aether zerlegt, und man erhält den Alkohol. Derselbe besteht aus weissen seideglänzenden Nadeln, welche bei 33° schmelzen; es siedet bei 250° und besitzt einen angenehmen Geruch nach Hyacinthen. Durch oxidirende Körper wird er in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure verwandelt.

Zimmtaldehyd, C_9H_8O. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls; im reinen Zustande ist derselbe ein farbloses Oel, welches stark nach Zimmt riecht. An der Luft nimmt er Sauerstoff auf und wird zu Zimmtsäure oxidirt.

Zimmtsäure, $\left.\begin{matrix}C_9H_7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_6H_5 \cdot C_3H_2O\\H\end{matrix}\right\}O$. Diese der Benzoësäure sehr ähnliche Säure kommt im flüssigen Storax, im Perubalsam und einigen Sorten Benzoëharz vor. Ausser den oben erwähnten Bildungsweisen entsteht dieselbe, wenn man Bittermandelöl mit Acetylchlorid erhitzt:

$$C_6H_5COH + C_2H_3OCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5C_3H_2O\\H\end{matrix}\right\}O + HCl.$$

Die Zimmtsäure krystallisirt in farblosen Säulen und sublimirt beim gelinden Erhitzen. Mit Aetzbaryt destillirt giebt dieselbe Styrol:

$$C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2.$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden sie sich zu Hydrozimmtsäure:

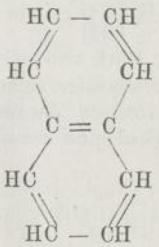
$$\left.\begin{matrix}C_6H_5C_3H_2O\\H\end{matrix}\right\}O + H_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5C_3H_4O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Hauptbestandtheil des schweren Steinkohlentheeröls und bildet sich in reichlicher Menge, wenn man die Dämpfe von Benzol und ähnlichen Substanzen durch rothglühende Röhren leitet; aber

auch Substanzen, welche verhältnissmässig arm an Kohlenstoff sind, wie Alkohol und Essigsäure, geben unter diesen Umständen etwas Naphtalin. Das Naphtalin bildet grosse, weisse Krystalle; es schmilzt bei 79,2° und siedet bei 218°; sublimirt aber schon bei niederer Temperatur.

Die Kohlenstoffatome sind im Naphtalin auf ähnliche Weise verbunden wie im Benzol, wie folgende graphische Darstellung zeigt:



Die acht Wasserstoffe des Naphtalins können eines nach dem andern durch Chlor ersetzt werden. Das Naphtalin kann sich aber auch direct mit Chlor verbinden und vom Naphtalindichlorid, $C_{10}H_8Cl_2$, sowohl als vom Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8Cl_4$, leiten sich ebenfalls eine Reihe weiterer Substitutionsproducte ab, so dass die Anzahl der Chlorderivate des Naphtalins eine sehr bedeutende ist.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen auf Naphtalin Nitrosubstitutionsproducte und die zweibasische Phtalsäure, welche wie die isomere Terephtalsäure mit Kalk destillirt in Benzol und Kohlendioxid zerfällt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = 2\,CO_2 + C_6H_6.$$

Erhitzt man Phtalsäure mit Kalk längere Zeit auf 350°, so entsteht Benzoësäure:

$$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = CO_2 + C_6H_5CO_2H.$$

Naphtalin giebt vier Nitroderivate. Das Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$, geht mit reducirenden Körpern behandelt in Amidonaphtalin oder Naphtylamin, $C_{10}H_7NH_2$, über. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln und riecht eigenthümlich unangenehm. Mit oxidirenden Körpern giebt es ähnlich dem Anilin blaue oder violette Färbungen. Diese Farbstoffe haben bis jetzt noch keine Verwendung gefunden, da sie denen des Anilins bei weitem an Reinheit nachstehen.

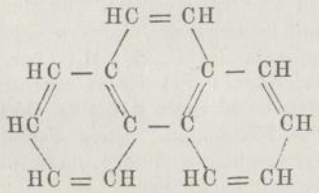
Wird eine Lösung von Chlorwasserstoffnaphtylamin mit Kaliumnitritlösung versetzt, so bildet sich Chlorwasserstoffdiazonaphtol, $C_{10}H_6N_2HCl$, analog der Bildung von Diazobenzol aus Anilin. Erhitzt man eine wässerige Lösung dieser Verbindung, so zersetzt sie sich unter Entweichung von Stickstoff und Bildung von Naphtol, $C_{10}H_8O$, eine dem Phenol ähnliche Verbindung. Ist bei dieser Zersetzung freie Salpetersäure vorhanden, so entsteht Dinitronaphtol, $C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}NO_2\\NO_2\\OH\end{matrix}\right.$, ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher stark saure Eigenschaften besitzt und eine Reihe von orangefarbenen oder rothen Salzen bildet. Das Dinitronaphtol wird im Grossen dargestellt und findet unter dem Namen Naphtalingelb als sehr schön gelber Farbstoff Verwendung.

Bei Destillation von Naphtylamin mit Oxalsäure bildet sich Formnaphtalid, $C_{10}H_7N\left\{\begin{matrix}COH\\H\end{matrix}\right.$, welches mit Salzsäure erhitzt Wasser abgiebt und sich in das Nitril der Naphtalincarboxylsäure, $C_{10}H_7CN$, verwandelt. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung erhält man das Kaliumsalz, aus dem sich durch Zusatz von Salzsäure die Naphtalincarboxylsäure, $C_{10}H_7CO_2H$, in weissen Krystallnadeln abscheidet. Diese Säure hat grosse Aehnlichkeit mit Benzoësäure, analog derselben zerfällt sie mit Aetzbaryt erhitzt in Naphtalin und Kohlensäure:

$$C_{10}H_7CO_2H = C_{10}H_8 + CO_2.$$

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:



Das Anthracen ist in dem am höchsten siedenden Theile des Steinkohlentheers enthalten. Künstlich erhält man es, neben dem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, wenn man Benzylchlorid mit Wasser in verschlossenen Gefässen auf 190° erhitzt:

$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10}.$$

Das Anthracen krystallisirt in kleinen weissen seideglänzenden Schuppen; es schmilzt bei 213° und siedet über 300°. Von Chlor und Brom wird es unter Bildung von Substitutionsproducten angegriffen; durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen daraus Nitroproducte und Oxyanthracen oder Anthrachinon, $C_{14}H_8\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$. Gleich vielen anderen Kohlenwasserstoffen verbindet es sich mit Picrinsäure; diese Verbindung, $C_6H_3(NO_2)_3O + C_{14}H_{10}$, welche in schönen scharlachrothen Krystallen auftritt, bildet sich, wenn man Anthracen und Picrinsäure in heissem Benzol auflöst und erkalten lässt.

Alizarin $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(HO)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$.

Das Alizarin findet sich in der Krappwurzel als Glucosid, welches Rubian genannt wird; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien oder durch Gährung wird dasselbe zersetzt und das Alizarin frei. Alizarin krystallisirt in langen, rothgelben Nadeln; es ist schwer in Wasser löslich; in Alkohol und Aether löst es sich mit gelber Farbe. Das Alizarin geht mit Metalloxiden Verbindungen ein; die der Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Mit Alaunerde und Zinnoxid bildet es unlösliche schön rothgefärbte Verbindungen (Krapplacke); die Verbindung mit Eisenoxid ist violett oder schwarz. In der Kattundruckerei werden Lösungen dieser Oxide als Beizmittel gebraucht; man druckt dieselben in Form des verlangten Musters auf das Zeug auf und bringt dasselbe, nachdem es durch einige vorbereitende Processe gegangen ist, in das Farbebad, welches die gemahlenen Krappwurzeln mit Wasser gemischt enthält, und kocht. Das Alizarin geht nach und nach in Lösung nieder und schlägt sich auf den gebeizten Stellen in Verbindung mit dem Oxide nieder. Auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkisch-Roth. Heisse verdünnte Salpetersäure oxidirt das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure.

Neben Alizarin enthält die Krappwurzel noch Purpurin, $C_{14}H_5(HO)_3\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, welches ebenfalls ein rother Farbstoff ist.

Beide Verbindungen sind Hydroxylderivate des Anthrachi-

nons; mit Zinkstaub erhitzt werden dieselben zu Anthracen reducirt. Isomer mit Alizarin ist die Chrysophansäure, welche in der Rhabarber enthalten ist; auch diese Verbindung ist ein Derivat des Anthracens, indem man ebenfalls durch Einwirkung von Zinkstaub Anthracen daraus erhält.

Terpene und Campherarten.

Zu dieser Gruppe gehören eine grosse Anzahl verwandter Substanzen, welche alle im Molecül 10 Atome Kohlenstoff enthalten. Die Terpene sind Kohlenwasserstoffe; die Campherarten enthalten Sauerstoff und verhalten sich in gewissen Reactionen wie einatomige Alkohole. Durch Oxidation werden diese Körper in Säuren verwandelt. Die Terpene und Campherarten stehen in der Mitte zwischen den Fettkörpern und aromatischen Verbindungen; ein Theil des Kohlenstoffs muss in denselben auf ähnliche Weise an einander gelagert sein, wie in den Substanzen der aromatischen Reihe, da bei gewissen Reactionen Verbindungen dieser Gruppe entstehen. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Zusammenhang der hierher gehörigen Verbindungen und ihre Beziehungen zu verwandten Substanzen:

$C_{10}H_{20}$ Diamylen	$C_{10}H_{18}$ Camphin	$C_{10}H_{16}$ Terpen	$C_{10}H_{14}$ Cymol
$C_{10}H_{20}O$ Menthencampher	$C_{10}H_{18}O$ Borneocampher	$C_{10}H_{16}O$ Campher	$C_{10}H_{14}O$ Thymol
	$C_{10}H_{18}O_2$ Campholsäure	$C_{10}H_{16}O_2$ Camphinsäure	
		$C_{10}H_{16}O_4$ Camphersäure.	

Terpene.

Unter diesem Namen fasst man eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen zusammen, welche alle die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ haben. Dieselben zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von einander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt und im specifischen Gewichte, namentlich aber in ihrem optischen Verhalten zeigen sie bemerkenswerthe Unterschiede; fast alle sind optisch wirksam und drehen die Schwin-

gungsebene des polarisirten Lichtstrahles bald rechts, bald links und zwar ist das Drehungsvermögen der verschiedenen Körper sehr verschieden. Auch im Geruch zeigen diese Kohlenwasserstoffe grosse Unterschiede. Es ist häufig schwierig, verschiedene dieser Körper zu unterscheiden, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung zeigen und nur in ihren physikalischen Eigenschaften von einander abweichen; man bezeichnet solche Isomerien mit dem Namen physikalische Isomerie. Viele Terpene finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in den sogenannten ätherischen Oelen.

Terpentinöl. Alle Pflanzen, welche zur Familie der Nadelhölzer gehören, sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch derselben ist der aus diesen Bäumen ausfliessende Harzsaft, welcher Terpentin genannt wird; durch Destillation kann das Harz von dem Kohlenwasserstoff oder dem Terpentinöl getrennt werden. Das Terpentinöl des Handels ist ein Gemisch verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe; das gewöhnliche Terpentinöl stammt hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, *P. nigra* und *P. Abies* und das venetianische von *Pinus Larix* ab. Genauer untersucht sind das englische Terpentinöl, welches aus amerikanischem Terpentin (von *Pinus australis*) erhalten wird und das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*). Das letztere enthält Terebenten, welches bei 161° siedet und linksdrehend ist. Der Kohlenwasserstoff des amerikanischen Terpentinöls wird Austraterebenten genannt; derselbe kocht ebenfalls bei 161°, lenkt aber den Lichtstrahl rechts ab. Erhitzt man dieselben mit Schwefelsäure oder anderen Säuren, so verwandeln sie sich in isomere Modificationen, welche theils optisch wirksam, theils optisch unwirksam sind; nebenbei entstehen durch Zusammenlagerung mehrerer Molecüle polymere Kohlenwasserstoffe. Die verschiedenen Terpene vereinigen sich mit 1 oder 2 Molecülen Chlorwasserstoff zu sogenannten Chlorhydraten, welche feste oder flüssige Körper sind und sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Auch mit Wasser gehen sie Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren; bringt man z. B. Terpentinöl mit Weingeist und Salpetersäure zusammen, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von Terpentinölhydrat oder Terpentincampher, $C_{10}H_{20}O + H_2O$, aus, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse, krystallinische Masse verwandeln. Der Luft ausgesetzt nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf und verharzt

sich; nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxid. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen, und wenn die Säure concentrirt ist, tritt Entzündung ein. Kocht man es längere Zeit mit einer mässig concentrirten Säure, so bilden sich zahlreiche Oxidationsproducte, worunter fette Säuren, Camphresinsäure, $C_{10}H_{14}O_7$, und die in die Reihe der aromatischen Verbindungen gehörige Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$.

Fast alle ätherischen Oele enthalten mit Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe, wie Citronenöl, Bergamottöl, Neroliöl, Lavendelöl, Kümmelöl u. s. w. Dieselben sind meistens Gemische und enthalten neben dem Kohlenwasserstoffe noch sauerstoffhaltige Verbindungen, Säuren, Alkohole, Aldehyde oder Campherarten.

Campher: $C_{10}H_{16}O$.

Der gewöhnliche Campher stammt von dem in China und Japan einheimischen Campherlorbeer (*Laurus Camphora*); er bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. In Alkohol ist er leicht löslich, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht rechts. Wird Campher mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali auf 200° erhitzt, so zerfällt er in Camphinsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, und Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$:

$$2\,C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + C_{10}H_{18}O.$$

Der Borneocampher findet sich auch im Pflanzenreiche, namentlich in einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume (*Dryobalanops Camphora*). Der Borneocampher riecht pfefferähnlich, er bildet kleine Krystalle und verhält sich in vielen Reactionen wie ein einwerthiger Alkohol; er geht mit Säuren z. B. ätherartige Verbindungen ein.

Erhitzt man gewöhnlichen Campher mit Natronkalk, so entsteht Campholsäure, $C_{10}H_{18}O_2$; durch Salpetersäure wird er in Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, verwandelt. Wie Terpentinöl, so existirt auch Campher in mehreren isomeren Modificationen, welche sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden, und dieselben geben bei der Oxidation Camphersäuren, welche dieselben Unterschiede zeigen.

Harze und Balsame.

Die meisten flüchtigen Oele verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff in mehr oder weniger feste Verbindungen; man nennt dieselben Harze oder, wenn sie noch mit flüchtigem Oele gemischt sind, Balsame. Dieselben stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, da bei der Oxidation ein Theil des Kohlenstoffs in Form von Kohlendioxid oder flüchtigen Säuren austritt. Dieselben sind noch wenig untersucht; am besten bekannt ist das Colophonium, welches den festen Theil der verschiedenen Terpentine bildet. Dasselbe besteht aus Abietinsäureanhydrid, $C_{44}H_{62}O_4$; durch Wasseraufnahme geht dasselbe leicht in Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, über, welche aus Alkohol in weissen glänzenden Nadeln krystallisirt; diese Säure ist im rohen Fichtenharze fertig gebildet enthalten.

Kautschuk und Guttapercha.

Diese zwei Substanzen sind Kohlenwasserstoffe, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben; dieselben sind in chemischer Beziehung noch sehr wenig erforscht. Das Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer tropischer Bäume (*Ficus elastica*, *Jatropha elastica*, *Siphonia cahuca* u. s. w.); im reinen Zustande ist es weiss und durchscheinend. Es ist unlöslich in Wasser; in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff quillt es erst auf und geht dann in Lösung über. Das Kautschuk findet vielfache Verwendung zur Darstellung wasserdichter Zeuge und elastischer Röhren, Gewebe u. s. w. und ist eine für den Chemiker höchst werthvolle Substanz. Diese werthvollen Eigenschaften werden noch durch das sogenannte Vulcanisiren erhöht; dasselbe besteht darin, dass man es innig mit Schwefel mengt und erhitzt. Das vulcanisirte Kautschuk enthält 2 bis 3 Proc. Schwefel; es ist viel elastischer als das gewöhnliche. Verbindet man es mit mehr Schwefel, so entsteht eine harte hornartige Masse, welche Ebonit oder Vulcanit genannt wird; dieselbe wird statt Horn zu Kämmen und ähnlichen Gegenständen verarbeitet.

Guttapercha ist ebenfalls der eingetrocknete Milchsaft eines in Ostindien häufigen Baumes (*Isonandra Gutta*). Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieselbe hart und hornartig, wird

aber beim Erwärmen weich und knetbar und lässt sich in jede beliebige Form pressen. Die reine Substanz ist weiss; sie löst sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Alkaloïde.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen, welche in vielen Pflanzen vorkommen. Einige derselben enthalten neben Stickstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff; dieselben sind flüchtig und gehören zu den Aminbasen. Die sauerstoffhaltigen haben gewöhnlich ein hohes Moleculargewicht, und verbinden sich ebenfalls wie Ammoniak direct mit Säuren, z. B.:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ oder } NH_3HCl$$

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + HCl = C_{17}H_{20}NO_3Cl$ oder $C_{17}H_{19}NO_3HCl$ Morphinhydrochlorat.

Die Chlorwasserstoffverbindungen derselben bilden krystallisirte Doppelsalze mit Platinchlorid; gerade wie Ammoniak und Aminbasen. Keines dieser Alkaloïde ist bis jetzt künstlich dargestellt worden, und ihre Beziehungen zu anderen Körpergruppen sind noch wenig erforscht. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere, wie Morphin und Chinin, sind werthvolle Arzneimittel.

1. Sauerstofffreie Alkaloïde.

Piperidin, $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H \end{matrix}\right\} N$. Der schwarze Pfeffer enthält ein festes, sauerstoffhaltiges Alkaloïd, das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$; dasselbe zerfällt mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali gekocht in Piperidin und Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Das Piperidin ist eine farblose, bei 106° siedende Flüssigkeit, welche nach Pfeffer und Ammoniak riecht; es enthält 1 Atom

Wasserstoff, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, und das so erhaltene Ammin verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu einer Ammoniumverbindung.

Coniin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}^{II}\\H\end{matrix}\right\}N$, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich im Samen. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 212° siedet und durchdringend widerlich riecht. Durch oxidirende Körper wird es in Buttersäure verwandelt. Das Coniin ist ein Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical, C_8H_{14}, ersetzt sind. Dieser Kohlenwasserstoff, das Conylen, ist für sich dargestellt worden; es hat grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe und verbindet sich wie dieselben direct mit Brom. Der Wasserstoff im Coniin kann leicht im Alkoholradical ersetzt werden; der Schierlingssamen enthält gewöhnlich neben Coniin auch Methylconiin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$. Ausser Coniin kommt im Schierling noch ein anderes Alkaloïd, das Conydrin, $\left.\begin{matrix}C_8H_{16}O\\H\end{matrix}\right\}N$, vor, welches mit Phosphorpentoxid erhitzt in Coniin und Wasser zerfällt. Das Coniin ist ein sehr heftiges Gift.

Nicotin, $\left.\begin{matrix}C_5H_7^{III}\\C_5H_7^{III}\end{matrix}\right\}N_2$. Das Nicotin kommt in allen Tabacksorten vor, welche verschiedene Mengen (zwischen 2 bis 8 Proc.) enthalten. Havannataback enthält gewöhnlich weniger als 2 Proc. Es ist ein farbloses Oel, welches durchdringend nach Taback riecht und bei 240° unter theilweiser Zersetzung kocht; in einem Wasserstoffatome lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. Nicotin löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; es ist eines der stärksten Gifte; schon in geringer Menge wirkt es heftig auf die Bewegungsnerven und erzeugt Convulsionen und später Lähmung.

Das Nicotin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit Aethyljodid zu Aethylnicotinjodid:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_7\\C_5H_7\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,C_2H_5J_2 = (C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2.$$

Durch feuchtes Silberoxid wird dieses Jodid zersetzt, und man erhält Aethylnicotinhydroxid, dessen Lösung stark ätzend und alkalisch ist.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*). Dasselbe wird in grosser Menge in Kleinasien, der Türkei, Aegypten und Indien bereitet. Das beste ist das Opium von Smyrna, welches 10 bis 15 Proc. Morphin enthält. Opium enthält wenigstens sechs verschiedene Alkaloïde, von welchen Morphin und Narcotin in der grössten Menge vorkommen; dieselben sind:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Ausserdem enthält das Opium eine neutrale Verbindung, das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, Meconsäure, $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloïde verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Die Zusammensetzung dieser Alkaloïde zeigt, dass sie nahe mit einander verwandt sind; es ist aber bis jetzt nicht gelungen, dieselben in einander überzuführen. Das Opium ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, in kleinen Gaben wirkt es beruhigend und krampfstillend, obgleich es den Puls- und Herzschlag beschleunigt. In grösserer Menge wirkt es als narcotisches Gift und erzeugt Betäubung und vollständige Erschlaffung aller willkürlichen Bewegung, auf welche Bewusstlosigkeit und endlich der Tod erfolgt. Am stärksten unter den Alkaloïden scheint das Thebaïn zu wirken, nach demselben Papaverin, Narcotin, Codeïn und Morphin.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Um Morphin darzustellen, wird das fein zerschnittene Opium wiederholt mit Wasser ausgezogen und die Meconsäure mit Calciumchlorid gefällt; beim Eindampfen scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von Morphin-Hydrochlorat aus, die man mit Ammoniak zersetzt. Das Morphin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und schmeckt stark bitter; in Alkohol ist es leicht löslich, nicht in Aether; es löst sich in 1000 Theilen kalten und 400 Theilen kochenden Wassers. Es enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff. Die Morphinsalze sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Kleine Mengen von Morphin lassen

sich leicht nachweisen, wenn man zu der Lösung etwas Eisenchlorid bringt, welches eine tiefblaue Färbung erzeugt.

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Mutterlaugen des Morphins; es ist löslicher in Wasser als das letztere, die Lösung reagirt stark alkalisch; das Codeïn bildet grosse wasserhaltige Krystalle.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, findet sich im Opium nur in sehr kleiner Menge; es ist ein heftiges Gift, das schon in kleiner Gabe Starrkrampf erzeugt.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, reagirt nur schwach alkalisch; dasselbe unterscheidet sich von den übrigen Opiumbasen dadurch, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Färbung erzeugt.

Narcotin, $C_{20}H_{23}NO_7$. Das Narcotin bleibt beim Behandeln des Opiums mit Wasser in den Rückständen zurück, man erhält es daraus durch Ausziehen mit Salzsäure. Es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Aether. Mit Aetzkali erhitzt giebt es Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin. Kocht man es mit Jodwasserstoffsäure, so entstehen aus jedem 3 Molecüle Methyljodid und eine neue Base, das Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$. Das Narcotin enthält demnach dreimal die Gruppe

$$CH_3,\ C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7 + 3\,HJ = C_{19}H_{17}NO_7 + 3\,CH_3J.$$

Alkaloïde der Strychnosarten.

Die Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nux vomica* und die Ignatiusbohnen, die Samen von *Strychnos Ignatius*, enthalten zwei äusserst giftige Alkaloïde, Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe bildet kleine rhombische Krystalle, schmeckt ausserordentlich bitter und ist wenig in Wasser löslich. Es ist ein furchtbares Gift, welches hauptsächlich auf das Rückenmark wirkt und heftige Zuckungen und Starrkrampf erzeugt; in sehr geringer Menge wird es als Arzneimittel innerlich gegeben. Die Salze sind krystallinisch und in Wasser löslich; sie schmecken ebenfalls ekelhaft bitter.

Das Strychnin findet sich hauptsächlich in den Ignatiusbohnen, welche gegen $1\frac{1}{2}$ Proc. enthalten. Die kleinste Spur

Strychnin kann sehr leicht entdeckt werden; es giebt nämlich mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat zusammengebracht eine intensiv purpurfarbene Lösung, welche nach einiger Zeit roth und dann gelb wird. Mit den Jodiden der Alkoholradicale verbindet sich das Strychnin zu einem Ammoniumjodid.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Dieses Alkaloïd kommt neben Strychnin in den Krähenaugen vor und ist in der falschen Angusturarinde (der Rinde des Krähenaugenbaumes) allein enthalten. Das Brucin löst sich leichter in Alkohol und Wasser als Strychnin und ist weniger giftig als dasselbe. Mit Salpetersäure zusammengebracht färbt es sich intensiv roth; diese Reaction ist so empfindlich, dass man die geringsten Mengen von Salpetersäure mittelst Brucins leicht auffinden kann.

Im Curare oder indianischen Pfeilgift, welches aus dem Milchsafte von Strychnosarten bereitet wird, ist ein eigenthümliches Alkaloïd, das Curarin, $C_{10}H_{15}N$, enthalten; dasselbe bildet weisse Krystalle und schmeckt sehr bitter; 1 Milligramm in wässeriger Lösung unter die Haut eines Kaninchens gebracht bewirkte sehr rasch den Tod.

Alkaloïde der Cinchonaarten.

Die Rinde der Chinabäume (*Cinchona*), welche in Südamerika am Abhange der Anden einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java cultivirt werden, enthalten zwei Alkaloïde, das Chinin und das Cinchonin; jedes derselben giebt zwei isomere Modificationen; diese Umsetzungen scheinen schon in der Rinde beim Trocknen vor sich zu gehen. Die Alkaloïde sind in der Rinde mit einer eigenthümlichen Säure verbunden, welche Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, genannt wird.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das schwefelsaure Salz des Chinins wird im Grossen dargestellt und findet als höchst werthvolles Arzneimittel, besonders beim Wechselfieber, Verwendung. Aus der Lösung desselben fällen Alkalien das reine Chinin als weissen krystallinischen Niederschlag; dasselbe löst sich in 350 Theilen kalten Wassers und zwei Theilen Alkohols. Die Lösung schmeckt stark bitter und lenkt die Polarisationsebene links ab; setzt man zu derselben Chlorwasser und dann einen Ueberschuss von Ammoniak, so nimmt sie eine grüne Farbe an; fügt man statt des Ammoniaks gepulvertes Blutlaugensalz hinzu, so entsteht eine

tiefrothe Färbung. Das Chinin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu Ammoniumverbindungen. Das Chininsulfat ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen von verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade.

Chinidin und Chinicin. Die erstere dieser zwei mit Chinin isomeren Modificationen bleibt in der Mutterlauge bei der Darstellung von Chininsulfat zurück; es hat grosse Aehnlichkeit mit Chinin und wirkt, wie dieses, fiebervertreibend, lenkt aber die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Chinicin bildet sich aus dem Chinin durch Erhitzen; es ist eine halbflüssige, harzartige Substanz, welche schwach rechtsdrehend ist.

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Dieses mit Chinin immer zusammen vorkommende Alkaloïd kann leicht vom letzteren getrennt werden, da es sich nur wenig in Weingeist löst (1 Theil erfordert 30 Theile heissen Alkohols) und in Aether fast unlöslich ist. Es krystallisirt in farblosen Nadeln; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cinchonin wirkt nur schwach fieberwidrig und wird deshalb wenig als Arzneimittel angewendet. Mit Brom in der Kälte zusammengebracht bildet sich Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches sich mit Aetzkali behandelt in Oxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ verwandelt; diese Verbindung ist isomer mit Chinin, weicht aber in ihren Eigenschaften bedeutend davon ab. Das Cinchonin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung, wie das Chinin. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich, als die des letzteren.

Cinchonidin und Cinchonicin sind zwei dem Cinchonin isomere Basen. Die erstere ist in dem bei der Darstellung von Chinin und Cinchonin zurückbleibenden harzigen Rückstande (Chinoïdin) zusammen mit Chinidin enthalten; es bewirkt eine Linksdrehung des polarisirten Lichtstrahls, während das Cinchonicin, welches man durch Erhitzen von Cinchoninsulfat auf 120 bis 130° erhält, schwach rechtsdrehend ist.

Theobromin und Caffeïn.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$, ist in den Kakaobohnen (den Samen von *Theobroma Cacao*) enthalten; es ist ein weisses krystallinisches Pulver. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. In Ammoniak ist es löslich; setzt man zu dieser Flüssigkeit Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, welcher mit Jodmethyl erhitzt Silberjodid und Methyltheobromin oder Caffeïn giebt.

Caffeïn oder Methyltheobromin, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2 + H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Blättern und Samen des Caffeestrauches (1 Proc.), im Thee (2 Proc.), im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayenis*, 1 bis 2 Proc.) und in der Guarana (5 Proc.), einer Cacao ähnlichen Masse, welche in Südamerika aus den Früchten von *Paulinia sorbilis* bereitet wird. Das Caffeïn bildet lange farblose Nadeln und bildet gut krystallisirte Salze, welche aber von Wasser theilweise unter Abgabe von Säure zersetzt werden.

Caffeïn und Theobromin stehen in einer nahen Beziehung zu Harnsäure und Kreatinin. Die Harnsäure giebt bei der Oxidation Parabansäure (s. Seite 325), das Kreatinin Methylparabansäure und das Caffeïn Dimethylparabansäure oder Cholestrophan, $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CO \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

Eiweisskörper.

Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen nennt man eine Anzahl eigenthümlicher Verbindungen, welche einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des Thierkörpers bilden und auch im Pflanzenreiche sehr verbreitet und namentlich in den Samen enthalten sind. Die Constitution dieser Verbindungen, welche ein sehr hohes Moleculargewicht besitzen, liegt noch ganz im Dunkeln, da sie der Untersuchung grosse Schwierig-

keiten in den Weg stellen; sie sind nicht krystallisirbar, nicht flüchtig und gehen nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein; sie zersetzen sich der Luft ausgesetzt sehr leicht und gehen in Fäulniss über. Sie enthalten alle Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, einige auch Phosphor. Sie besitzen grosse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften sowie in ihrer Zusammensetzung; fast alle treten in zwei Zuständen auf, einem in Wasser löslichen und einem unlöslichen.

Albumin findet sich am reinsten im Eiweiss und ist in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers enthalten, namentlich im Blutserum. Man erhält es rein, wenn man zu Eiweiss Essigsäure fügt und mit Wasser verdünnt, wodurch das Albumin flockig gefällt wird. Getrocknet bildet es eine gelbe, durchscheinende, gummiähnliche Masse, welche mit Wasser übergossen sich nicht löst, sondern zu einem weissen Pulver zerfällt; setzt man zu dem Wasser eine Spur eines Alkalis, so tritt Lösung ein. Erhitzt man Eiweiss auf 65°, so gerinnt es und verwandelt sich in eine feste, weisse, undurchsichtige Masse, welche unlöslich in Wasser ist, aber von verdünnten Alkalien gelöst wird.

Fibrin ist im Blute in Auflösung enthalten, gerinnt aber, sobald das Blut den Organismus verlässt; man erhält es rein, wenn man geronnenes Blut so lange wäscht, bis die rothe Farbe verschwunden ist, oder wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich an den Quirl anhängt, mit Wasser wäscht; es ist farblos, geschmacklos und unlöslich in Wasser; nach dem Trocknen bildet es eine dem Albumin ähnliche, hornartige Masse.

Die Fleischfaser besteht aus einem dem Fibrin ähnlichen Stoffe, welcher in seinen Eigenschaften einige Abweichungen vom Blutfibrin zeigt. Auch das Fibrin des arteriellen Blutes scheint von dem des venösen verschieden zu sein.

Caseïn ist in der Milch enthalten und wird durch Säuren daraus als Coagulum niedergeschlagen. In reinem Wasser ist es unlöslich, in schwach alkalischem löst es sich leicht auf. Vom Eiweiss unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen nicht gerinnt. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salz-

säure oder setzt etwas Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) hinzu, so scheidet sich das Caseïn als flockige Masse aus, welche die Butter mit niederreisst, und man erhält eine klare Lösung, die sogenannten Molken, welche Milchzucker und die Salze der Milch enthält.

Die Eiweisskörper des Pflanzenreiches sind denen des Thierreiches sehr ähnlich. Kleber erhält man am besten aus Weizenmehl, welches man in einem Tuche unter Wasser so lange ausknetet, als noch Stärkemehl durchgeht. Der Kleber bildet eine graue, zähe Masse; er besteht aus zwei verschiedenen Stoffen, welche Pflanzenleim und Pflanzenfibrin genannt werden. Das Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften in Lösung enthalten, aus denen es sich beim Kochen ausscheidet. Pflanzencaseïn oder Legumin kommt hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte vor. Es ist in Wasser löslich; die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wird aber durch Säuren zum Coaguliren gebracht.

Eine Formel für die Eiweisskörper aufzustellen war bis jetzt nicht möglich; ihre Zusammensetzung wird aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	53,5	52,7	53,8
Wasserstoff	7,0	6,9	7,2
Stickstoff	15,5	15,4	15,6
Sauerstoff	22,0	23,5	22,5
Schwefel	1,6	1,2	0,9
Phosphor	0,4	0,3	0,0
	100,0	100,0	100,0

Leim und Chondrin. Diese zwei Substanzen sind im Thierkörper nicht fertig gebildet enthalten; man erhält sie durch Kochen verschiedener Gewebe, den Leim hauptsächlich aus Knochen, Sehnen, Hausenblase u. s. w., und das Chondrin, einen dem Leim sehr ähnlichen Körper, aus den Knorpeln. Beide sind in kochendem Wasser löslich; beim Erkalten gesteht diese Lösung zu einer Gallerte. Ihre Zusammensetzung, welche der der Eiweisskörper sehr nahe kommt, ist dieselbe, wie die der Gewebe, aus welchen sie entstanden sind.

Einer der wichtigsten Zweige der Chemie ist die physiologische Chemie, deren Gebiet die Erforschung der im lebenden Organismus vor sich gehenden chemischen Veränderungen ist. Leider sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr beschränkt; von vielen im Thierkörper vorkommenden Substanzen kennen wir kaum die Zusammensetzung, und die chemische Constitution derselben liegt noch ganz im Dunkeln, und in vielen Fällen wissen wir so gut wie nichts über die chemischen Vorgänge, welche in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers vor sich gehen.

Die Knochen der Thiere bestehen hauptsächlich aus Calciumtriphosphat und leimgebendem Gewebe. Behandelt man Knochen mit Salzsäure, so wird das Phosphat gelöst und die organische Substanz bleibt in Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Verbrennt man Knochen, so erhält man die unorganischen Bestandtheile (Knochenasche). Die Menge der einzelnen Bestandtheile ist in verschiedenen Knochen verschieden; ein Bild der Zusammensetzung giebt die folgende Analyse:

Leimgebendes Gewebe	33
Calciumtriphosphat	57
Calciumcarbonat	8
Calciumfluorid	1
Magnesiumphosphat	1
	100

Das Blut erscheint, durch das Mikroskop betrachtet, als farblose Flüssigkeit, in welcher eine grosse Anzahl kleiner runder oder länglicher, rothgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen. Die Grösse und Form derselben wechselt bei verschiedenen Thieren; die des Menschen haben einen Durchmesser von 0,0075 Mm., die des Froschblutes sind viermal so gross. Wenn das Fibrin coagulirt, so reisst es diese Blutkörperchen mit nieder.

Gesundes menschliches Blut hat im Durchschnitt das specifische Gewicht 1,055 und die folgende Zusammensetzung:

Blutkuchen . .	Fibrin	0,30	13,0
	Blutkörperchen .	12,70	
Blutserum . .	Albumin	7,00	87,0
	Fette	0,06	
	Salze	0,94	
	Wasser	79,00	
		100,00	

Die rothe Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eigenthümlichen Verbindung her, welche Hämatin genannt wird. Dieselbe enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch 7 Proc. Eisen. Mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich das Eisen ausziehen, ohne dass die rothe Farbe sich verändert. Das Blut der Wirbelthiere ist immer wärmer als die mittlere Temperatur des Mediums, in welchem das Thier lebt; diese Körperwärme tritt besonders deutlich bei Säugethieren und Vögeln hervor; sie ist verschieden bei den verschiedenen Geschöpfen, aber bei derselben Gattung ganz constant und vom Klima durchaus unabhängig. Die Blutwärme des Menschen ist 36,9° und die der Vögel 42,8°.

Die Blutbahn ist die Verkehrstrasse, auf welcher dem Körper nicht nur alle die zu seinem Wachsthum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zugeführt, sondern auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus ausgeschieden werden. Das Blut enthält Gase in Lösung, namentlich Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff.

Das arterielle Blut, welches sich in den Lungen mit Sauerstoff gesättigt hat, enthält in 100 Raumtheilen 14,5 Raumtheile Stickstoff, 62,3 Kohlendioxid und 23,2 Sauerstoff. Im venösen Blute, welches die Verbrennungsproducte der Gewebe wegführt, sind 13,1 Raumtheile Stickstoff, 71,6 Kohlendioxid und 15,3 Sauerstoff enthalten.

Das Gehirn enthält in grösserer Menge eine phosphorhaltige Substanz, welche Protagon genannt wird. Die Analyse derselben führte zu der Formel $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Das Protagon krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und zersetzt sich ausserordentlich leicht. Unter den Zersetzungsproducten hat man Glycerinphosphorsäure, mehrere fette Säuren und eine Ammoniumbase, das Neurin oder Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxid, $N(CH_3)_3, C_2H_4OH\}O$ beobachtet.

Dasselbe zerfällt beim Erhitzen in Trimethylamin und Aethylglycol. Umgekehrt kann man Neurin synthetisch darstellen, wenn man eine concentrirte, wässerige Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxid erhitzt:

$$N(CH_3)_3 + C_2H_4O + H_2O = N(CH_3)_3 C_2H_4 \left.\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Mit dem Neurin identisch sind das Cholin, welches man aus der Galle dargestellt hat, und das Sinkalin, ein Zersetzungsproduct des Sinapins, $C_{16}H_{25}NO_5$, einer Base, welche mit Sulfocyansäure verbunden im Samen des weissen Senfs enthalten ist und welche mit Alkalien behandelt in Neurin (Sinkalin) und Sinapinsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, zerfällt:

$$C_{16}H_{25}NO_5 CyHS + 2KHO = CyKS + C_{11}H_{11}KO_5 + C_5H_{15}NO_2.$$

Die Galle ist ein flüssiges Secret, das sich in der Gallenblase ansammelt und von da in den obersten Theil des Darms entleert wird; sie enthält hauptsächlich die Natriumsalze zweier stickstoffhaltigen Säuren, welche Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$, und Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$, genannt werden. Kocht man Taurocholsäure mit Alkalien, so zerfällt sie in Cholalsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, und Taurin, $C_2H_7NSO_3$.

Das Taurin, welches auch im Darminhalte, in der Lunge, den Nieren und anderen Organen aufgefunden worden ist, ist das Amid der Isäthionsäure, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$, einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Aethylen entsteht; künstlich erhält man es, wenn man Ammoniumisäthionat erhitzt; seine rationelle Formel ist daher $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} OH \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}\right.$

Ausserdem enthält die Galle Farbstoffe, welche derselben die grüne Farbe ertheilen; mit Salpetersäure erwärmt, färben sich dieselben blau und dann violett, eine Reaction, welche man zur Nachweisung von Galle benutzt. Das Cholesterin, $\left.\begin{matrix} C_{26}H_{43} \\ H \end{matrix}\right\} O$, ist ein nie fehlender Bestandtheil der Galle, des Eidotters, des Gehirns und anderer Theile der Körper; es kommt auch im Pflanzenreiche vor, z. B. in den Erbsen. Es ist ein einwerthiger Alkohol, welcher seiner Formel nach mit Zimmtalkohol in eine Reihe gehört.

Die Magenschleimhaut sondert fortwährend eine klare Flüssigkeit, den Magensaft, ab. Derselbe riecht eigenthüm-

lich, schmeckt salzig säuerlich und reagirt sauer; er enthält verschiedene Salze, Milchsäure, Salzsäure und eine eigenthümliche Substanz, das Pepsin, welches die Auflösung und Verdauung der Eiweisssubstanzen bewirkt. Das reine Pepsin ist ein gelbliches, in Wasser sehr lösliches Pulver. Säuert man diese Lösung an, so löst sie Fleisch, Eiweiss u. s. w. in bedeutender Menge auf.

Milch. Die Zusammensetzung dieses wichtigen Secretes wechselt beträchtlich bei verschiedenen Thieren, aber die einer jeden Species enthält alle die Stoffe, welche zur Bildung des Körpers des jungen Thieres nöthig sind. Jede Milch enthält Caseïn, einen Stoff, der fast dieselbe Zusammensetzung wie Fleisch hat; Fette (Butter), Milchzucker und Salze, namentlich Chloride der Alkalien und Calciumphosphat, welche zur Bildung verschiedener Gewebe, namentlich der Knochen, erforderlich sind.

Die Zusammensetzung verschiedener Arten von Milch ist:

	Frau	Kuh	Ziege	Eselin	Hündin
Wasser	88,6	87,4	82,0	90,5	66,3
Butter	2,6	4,0	4,5	1,4	14,8
Milchzucker und lösliche Salze	4,9	5,0	4,5	6,4	2,9
Caseïn und unlösliche Salze	3,9	3,6	3,6	1,7	16,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Das specifische Gewicht der Milch schwankt zwischen 1,030 bis 1,036

Harn. Diese von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus allen Stickstoff der abgenutzten Gewebe in Form von Harnstoff und Harnsäure. Der Harn des gesunden, erwachsenen Menschen enthält im Durchschnitt in 100 Theilen

Harnstoff	1,4
Harnsäure	0,1
Farbstoff, Schleim u. s. w. . .	1,5
Salze	1,3
Wasser	95,7
	100,0

Thiere und Pflanzen.

Der Unterschied zwischen dem Leben der Thiere und Pflanzen besteht allgemein ausgedrückt darin, dass das Thier sich von organisirten Verbindungen ernährt, Sauerstoff aufnimmt und Kohlendioxid und andere Oxidationsproducte ausgiebt; die Pflanze dagegen lebt von unorganisirter Nahrung (hauptsächlich Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak), organisirt dieselbe und giebt Sauerstoff ab. Die chemischen Functionen des Thieres beruhen auf Oxidation und die der Pflanze auf Reduction. Die Nahrung der Pflanze dient hauptsächlich dazu, ihre Masse zu vergrössern, während die des Thieres, nachdem es ausgewachsen ist, dazu verwendet wird, die durch die Lebensthätigkeit abgenutzten Gewebe zu ersetzen. Die im thierischen Körper thätigen Kraftäusserungen werden durch langsame Verbrennung derselben hervorgerufen, während die Pflanze die zur Organisation ihrer Nahrung nothwendige Kraft direct von der Sonne empfängt.

Athmung und thierische Wärme. Die Thiere nehmen den Sauerstoff der Luft vermittelst Lungen oder Kiemen auf, durch dieselben strömt fortwährend Blut, welches den Sauerstoff aufnimmt. Das Blut kommt nicht in unmittelbare Berührung der Luft, sondern ist von derselben durch eine dünne Haut, welche eine grosse Oberfläche darbietet, getrennt. Die Gase durchdringen diese Haut entweder durch Diffusion oder dadurch, dass sie in Lösung übergehen. Auf dieselbe Weise, wie das Blut den Sauerstoff aus den Lungen aufnimmt, giebt es auch die Oxidationsproducte an dieselben ab und wird dadurch fähig, neuen Sauerstoff aufzunehmen und das ausgenutzte Material wegzuführen.

Bei einem jeden Athemzuge geben die Lungen ein Gasvolum von 350 bis 700 C.C. aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Die Anzahl der Athemzüge in der Minute beträgt ungefähr fünfzehn; die ausgeathmete Luft enthält 3 bis 6 Proc. Kohlendioxid; dieselbe ist unfähig, das Brennen einer Kerze zu unterhalten. Im wachenden Zustande wird mehr Kohlendioxid ausgeschieden als im Schlafe, und bei starker Arbeit und Bewegung mehr als in

der Ruhe. Dagegen nimmt der Körper des Nachts mehr Sauerstoff auf als am Tage; derselbe wird aufgespeichert, um wenn erforderlich zur Verwendung zu kommen.

Ein deutliches Bild dieses Wechsels ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen, welche zugleich auch zeigen, dass die Menge des ausgeschiedenen Wassers und Harnstoffes ebenfalls Schwankungen unterliegt. Die Versuche wurden mit einem jungen, kräftigen Arbeiter angestellt:

Ruhetag.

	Es wurden ausgeschieden in Grammen			Aufgenommen wurde
	Kohlendioxid	Wasser	Harnstoff	Sauerstoff
Am Tage von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends . . .	532,9	344	21,7	234,6
Des Nachts von 6 Uhr Abds. bis 6 Uhr Morgens	378,6	483,6	15,5	474,3
Arbeitstag.				
Am Tage . .	884,6	1094,8	20,1	294,8
Des Nachts . .	399,6	947,3	16,9	659,7

Bei einem Kranken, welcher an Harnruhr litt, ergaben sich folgende Verhältnisse:

	Es wurden ausgeschieden in Grammen			Aufgenommen wurde
	Kohlendioxid	Wasser	Harnstoff	Sauerstoff
Am Tage . .	359,5	308,6	29,6	278,0
Des Nachts . .	300,0	302,7	20,2	294,2

Ein erwachsener Mensch scheidet im Durchschnitte in der Stunde 20 Liter Kohlendioxid (auf 0^0 und 760 Mm. reducirt) aus, oder beinahe 39 Gramme, welche 10,6 Grm. Kohlenstoff entsprechen. Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme unterhalten; ob bei derselben noch andere che-

mische Vorgänge mitwirken, ist schwer zu entscheiden, da die im Körper vor sich gehenden chemischen Veränderungen sehr verwickelter Natur und noch wenig erforscht sind. Jedenfalls wird der bei weitem grösste Theil der thierischen Wärme durch Oxidation von Kohlenstoff erzeugt; denn Vögel, deren Temperatur viel höher als die der Säugethiere ist, scheiden im Verhältniss $1\frac{1}{2}$ mal soviel Kohlendioxid aus, als die letzteren. Die Bewohner der Polarzone geniessen bekanntlich ausserordentlich grosse Massen von Fett; dasselbe dient dazu, durch seine Verbrennung die bei der grossen Kälte schnell ausgegebene Körperwärme zu erhalten.

Beim Hungern nehmen die Mengen von Kohlendioxid und Harnstoff rasch ab; ein Mann, welcher längere Zeit fastete, schied nur den dritten Theil der Menge von Kohlendioxid ab, welche er bei regelmässiger Nahrung abgab, und bei einem Hunde, welchem 10 Tage keine Nahrung gegeben wurde, verminderte sich die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxids ebenfalls auf ein Drittel, und derselbe sonderte nur $\frac{1}{22}$ der Gewichtsmenge von Harnstoff ab, welche er bei genügender Fütterung erzeugte.

Kohlendioxid und Wasserdampf sind nicht die einzigen gasförmigen Endproducte des Stoffwechsels, unter gewissen Umständen werden auch kleine Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas ausgeschieden.

Die Kenntniss der hier berührten Vorgänge ist noch ganz in der Kindheit; weitere genaue Untersuchungen sind nothwendig, um uns in den Stand zu setzen, den im Organismus vor sich gehenden Stoffwechsel zu verfolgen und eine klare Vorstellung von den Einnahmen und Ausgaben des Körpers zu erhalten.

Nahrung der Pflanzen. Die Pflanzen haben das Vermögen, unorganisirte Materie in sich aufzunehmen, dieselbe in organisirte Stoffe, in Stärkmehl, Cellulose und Eiweisskörper zu verwandeln und ihre verschiedenen Organe daraus aufzubauen. Die Pflanze kann nur im Lichte gedeihen, ohne Sonnenstrahlen können die Blätter nicht das Kohlendioxid der Atmosphäre zersetzen. Um die Atome des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu trennen, ist ein Aufwand von Kraft erforderlich, und diese Kraft liefern die schnell schwingenden Strahlen der Sonne; dieselben sind es, welche die Atome im Kohlendioxid aus einander reissen und dadurch die Blätter befähigen, den Kohlenstoff zurückzuhalten und den Sauerstoff wieder an die Luft abzugeben zur Benutzung für die Thiere. Erhitzt man eine Pflanze bei Luftzutritt, so verbrennt sie zu Kohlen-

dioxid und hierbei wird genau dieselbe Menge von Kraft als Wärme frei, welche früher verbraucht wurde, um in Gestalt von Lichtschwingungen dieses Kohlendioxid zu zersetzen und die Pflanze aufzubauen. Das Licht und die Wärme, welche die brennende Steinkohle ausgiebt, ist daher nur das Licht und die Wärme der Sonne, welche Jahrtausende im Boden aufgespeichert lagen, und da die Existenz des Thierreiches von der des Pflanzenreiches abhängt, so kann man mit Recht Menschen und Thiere Kinder der Sonne nennen.

Neben organischen Verbindungen enthält der Pflanzenkörper immer bestimmte Mineralbestandtheile, welche beim Verbrennen als Asche zurückbleiben.

Den Kohlenstoff, welcher in den organischen Theilen enthalten ist, nimmt die Pflanze hauptsächlich aus der Luft auf; Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden theils von der Atmosphäre, theils vom Boden geliefert; die Salze werden der Pflanze aus dem Boden durch die Wurzeln zugeführt; man kann dieselben als den Mund der Pflanzen betrachten und die Blätter mit den Lungen der Thiere vergleichen. Die Pflanze findet in der Atmosphäre einen unerschöpflichen Vorrath von Kohlendioxid und Wasser. Ein Samenkorn kann sich aber nur in dem Boden entwickeln, welcher die Mineralbestandtheile enthält, welche die Pflanze zu ihrer Ausbildung bedarf, und sie sucht sich durch ihre Wurzeln gerade die auf, welche sie gebrauchen kann, und lässt andere daneben vorkommende zurück. Welche chemischen Verbindungen in der Pflanze vor sich gehen, wie dieselbe Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak in Zucker, Cellulose und Eiweiss umwandelt, davon wissen wir bis jetzt ebensowenig, als warum der Schierling das giftige Coniin und der auf demselben Boden wachsende Weizen nahrhaftes Stärkmehl und Kleber hervorbringt.

Einige wildwachsende Pflanzen sind sehr allgemein verbreitet und gedeihen auf jedem Boden, andere sind auf gewisse Localitäten beschränkt. Der Grund hiervon ist der, dass die ersteren zu ihrer Entwickelung nur solche Mineralbestandtheile nöthig haben, welche überall in dem Erdboden enthalten sind, während die letzteren gewisse bestimmte Verbindungen in grösserer Menge zu ihrer Ausbildung erfordern. Die Flora der Kalkformation hat daher einen andern Charakter als die des Sandsteins.

Cultivirten Pflanzen müssen mineralische Nährstoffe künstlich durch Düngung zugeführt werden, namentlich die zur

Bildung von Samen nothwendigen Kaliumsalze und Phosphate (Holzasche, Knochenmehl). Der Dünger befördert ferner die üppige Entwickelung der Culturpflanzen durch die Stickstoffverbindungen, welche er enthält, und welche bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Der Landwirth hat daher den Chemiker nöthig, um zu erfahren, welche Bestandtheile sein Boden enthält, welche Salze in den Pflanzen, die er bauen will, vorkommen, um zu erfahren, welche Düngemittel er anwenden muss, um eine reichliche Ernte zu erzielen.

Der Theil der angewandten Chemie, welcher sich mit diesem wichtigen Gebiete beschäftigt, wird Agriculturchemie genannt. Forschungen auf diesem Gebiete, welches aufs Eifrigste bearbeitet wird, haben uns mit einer Reihe der wichtigsten Thatsachen bekannt gemacht, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, sondern den Leser auf Werke über Agriculturchemie verweisen müssen.

Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen.

Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bestehen aus Kohlenstoffverbindungen; die meisten enthalten, neben diesem Elemente, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ausserdem auch Stickstoff. Dieselben entstehen alle aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak; wie aber aus diesen einfachen Verbindungen, welche man leicht aus ihren Elementen darstellen kann, sich die complicirten des Pflanzenkörpers bilden, darüber wissen wir bis jetzt nichts. Man glaubte lange Zeit annehmen zu müssen, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten, da alle Versuche, organische Verbindungen aus den Elementen künstlich darzustellen, misslangen. Es war im Jahre 1828, als Wöhler die Beobachtung machte, dass Ammoniumcyanat in wässeriger Lösung eingedampft sich in Harnstoff verwandelt. Da nun Ammoniumcyanat sich leicht aus den Elementen aufbauen lässt, so war damit zum erstenmale eine im thierischen Organismus sich bildende Verbindung künstlich dargestellt und die Schranke, welche man bis dahin zwischen organischen und unorganischen Verbindungen gezogen hatte, gefallen. Seit dieser Zeit hat man,

besonders nachdem man die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen näher erkannte, viele im Organismus entstehende Verbindungen künstlich dargestellt und täglich werden neue Synthesen ausgeführt, so dass, durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete, man einmal dazu kommen wird näher zu verfolgen, wie der Pflanzenkörper sich aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak aufbaut. Solche Synthesen organischer Verbindungen sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt oder angedeutet worden. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben und die von allgemeiner Anwendung nochmals im Zusammenhange dargestellt.

Die Ameisensäure, welche sich in den Ameisen, in verschiedenen Raupenarten, in den Brennnesseln und anderen Pflanzen findet, lässt sich synthetisch auf verschiedene Weise darstellen. Bringt man feuchtes Kohlendioxid mit Kalium zusammen, so erhält man neben Kaliumhydrocarbonat das Kaliumsalz der Ameisensäure:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn Kohlenoxid längere Zeit mit starker Kalilauge erhitzt wird:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$$

Aus dem Kaliumsalz lässt sich durch Mineralsäuren leicht die Ameisensäure abscheiden.

Leitet man Kohlendioxid über erhitztes Kalium, so erhält man das Kaliumsalz der Oxalsäure, einer im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindung:

$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2$$

Wird ein Gemisch von Kohlendisulfiddampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet, so bildet sich Sumpfgas:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = C_2H_4 + 4\,Cu_2S$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht Methylchlorid, das man leicht in andere Methylverbindungen überführen kann. Wird Methylalkohol mit oxidirenden Körpern zusammengebracht, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink erhält man Aethylwasserstoff:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2$$

Indem man auf analoge Weise ein Atom Wasserstoff in dieser Verbindung wieder durch Methyl ersetzt, kommt man zu Propylwasserstoff, wird es durch Aethyl ersetzt, so erhält man Bu-

tylwasserstoff. Vermittelst dieser allgemeinen Reaction lässt sich also die ganze Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Synthese aus den Elementen darstellen; jeder dieser Kohlenwasserstoffe bildet aber den Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl ein- und mehrwerthiger Verbindungen, von denen viele, wie z. B. die fetten Säuren, im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind. So kann man z. B. Buttersäure erhalten, wenn man Aethyljodid mit Zink erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$$

den so erhaltenen Butylwasserstoff durch Einwirkung von Chlor in Butylchlorid überführt:

$$C_4H_{10} + Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl$$

sodann das Butylchlorid mit Kaliumacetat erhitzt:

$$C_4H_9Cl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$$

wobei Butylacetat entsteht, welches mit Kalilauge gekocht Butylalkohol liefert:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$$

Durch Oxidation dieses Alkohols entsteht sodann Buttersäure

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O + O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

Wird Cyanwasserstoff mit Kalilauge erhitzt, so erhält man Ameisensäure:

$$CNH + KOH + H_2O = NH_3 + CHKO_2$$

Ersetzt man im Methylalkohol die Gruppe HO durch Cyan, so erhält man das Acetonitril, welches mit Kalilauge gekocht Essigsäure liefert:

$$\left\{\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2K\end{matrix}\right.$$

Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich ein jeder Alkohol in eine um ein Kohlenstoffatom reichere Säure überführen.

Die Nitrile verbinden sich ferner mit Wasserstoff zu Aminbasen:

$$CNH + H_4 = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Aus Blausäure erhält man Methylamin. Wird die Chlorwasserstoffverbindung dieser Base mit einer Lösung von Silbernitrit gekocht, so erhält man Methylalkohol:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N, HCl + \left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O + AgCl + H_2O + N_2$$

Aus Methylalkohol kann man dann Acetonitril darstellen, welches sich mit Wasserstoff zu Aethylamin verbindet. Vermittelst der obigen Reaction erhält man aus dieser Verbindung Aethylalkohol und daraus Propionitril, welches man in Propylamin überführen kann. Propylamin sollte den primären Propylalkohol geben. Das so erhaltene Propylamin gab aber secundären Propylalkohol; weitere Versuche müssen daher zeigen, ob diese Reaction von allgemeiner Anwendung für den Aufbau von Kohlenstoffverbindungen sind.

Von der Essigsäure ausgehend lässt sich die ganze Reihe der fetten Säuren künstlich darstellen, vermittelst der Reaction, welche auf Seite 264 beschrieben worden ist, und welche darin besteht, dass man im Methyl der Essigsäure Wasserstoff durch Natrium und dieses Metall sodann durch Alkoholradicale ersetzt.

Durch Einwirkung der Chloride der fetten Säuren auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale erhält man die Acetone, welche sich mit Wasserstoff zu secundären Alkoholen verbinden. Ersetzt man in denselben die Gruppe HO durch Jod und behandelt dann die so erhaltenen Jodide mit Zink und Salzsäure, so erhält man gesättigte Kohlenwasserstoffe, aus welchen man dann weiter, wie oben schon angegeben, eine ausserordentlich grosse Reihe von Verbindungen erhalten kann, von denen viele auch im Organismus erzeugt werden.

Unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Aethyloxalat findet eine verwickelte Reaction statt; neben anderen Producten bildet sich Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, welche mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt sich in Kohlendioxid und Traubensäure spaltet:

$$C_5H_6O_8 = C_4H_6O_6 + CO_2$$

Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, welche durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt wird, verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, C_2H_2, welches sich weiter mit Wasserstoff vereinigt zu Aethylen, C_2H_4. Wird aus diesem das Chlorhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, dargestellt und dasselbe mit

Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man das Cyanhydrin, $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} CN \\ OH \end{matrix} \right.$, welches mit Kalilauge gekocht Fleischmilchsäure liefert, dieselbe Säure, welche im Muskelfleisch und Magensaft enthalten ist:

$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right. + KHO + H_2O = NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{matrix} \right.$$

Im Aethylendichlorid lässt sich das Chlor durch Cyan ersetzen; das so dargestellte Cyanid giebt mit Kalilauge gekocht Bernsteinsäure:

$$\left\{ \begin{matrix} CN \\ C_2H_4 \\ CN \end{matrix} \right. + 2KHO + 2H_2O = 2NH_3 + \left\{ \begin{matrix} CO_2K \\ C_2H_4 \\ CO_2K \end{matrix} \right.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bilden sich Mono- und Dibrombernsteinsäure. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt liefert die erstere dieser Säuren Aepfelsäure und die zweite Weinsäure:

$$2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3Br \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = 2\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

$$\left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_3Br_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + Ag_2O + H_2O = \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ C_2H_2(OH)_2 \\ CO_2H \end{matrix} \right. + 2AgBr$$

Wenn man Acetylengas längere Zeit auf eine der dunklen Rothgluth nahe Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich zum grossen Theil in Benzol:

$$3C_2H_2 = C_6H_6$$

Da nun alle aromatischen Substanzen die Benzolgruppe enthalten und sich aus diesem Kohlenwasserstoff dadurch ableiten, dass Wasserstoff in demselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, so lassen sich auch viele der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen künstlich im Laboratorium darstellen. So giebt Brombenzol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt Benzoesäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = NaBr + C_6H_5CO_2Na$$

Unter dem Einfluss von Wasserstoff verwandelt sich die Benzoesäure in ihren Aldehyd, das Bittermandelöl.

Durch Erhitzen von einer Metallverbindung des Glycocolls mit Benzoylchlorid wird die im Harn der Pflanzenfresser vorkommende Hippursäure erhalten:

$$C_7H_5OCl + C_2H_4NO_2Ag = AgCl + CgHgNO_3$$

Wie Seite 358 erwähnt lässt sich Benzol leicht in Phenol überführen. Phenol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt giebt Salicylsäure:

$$CO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases}$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blumen von *Spiraea ulmaria* und der Methyläther derselben ist das wohlriechende Oel von *Gaultheria procumbens*. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Salicylsäure in Salicylaldehyd, $C_6H_5\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$, übergeführt, eine wohlriechende Flüssigkeit, welche als ätherisches Oel in verschiedenen Spiraeaarten und anderen Pflanzen vorkommt. Die Natriumverbindung dieses Aldehyds giebt mit Essigsäurealdehyd erhitzt Cumarin, den wohlriechenden Stoff des Waldmeisters und der Tonkabohnen:

$$C_6H_4\begin{cases}ONa\\COH\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = \begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\Big\}O + H_2O + C_6H_3\begin{cases}CO\\C_2H_3O\end{cases}$$

Wird die Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt, so erhält man die in den Galläpfeln vorkommende Gallussäure, $C_7H_6O_5$:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\J_2\\CO_2H\end{cases} + 2KOH = 2KJ + C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$$

Die Zimmtsäure, welche im Storax, im Perubalsam verschiedener Arten von Benzoeharz u. s. w. enthalten ist, wird künstlich erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt:

$$C_6H_5, COH + C_2H_3OCl = HCl + C_6H_5, C_3H_3O_2$$

Der Aldehyd dieser Säure ist das wohlriechende Zimmtöl; dasselbe kann leicht aus Zimmtsäure erhalten werden, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$C_6H_5C_2H_2NaO_2 + CHNaO_2 = C_6H_5C_2H_3O + CO_3Na_2$$

Die hier gegebenen Beispiele, welche noch um viele hätten vermehrt werden können, zeigen zur Genüge, dass man jetzt schon eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche durch den Lebensprocess im Thier- und Pflanzenkörper gebildet werden, künstlich im Laboratorium darstellen kann.

Die nächste Zeit wird uns viele neue Synthesen der Art kennen lehren. So weiss man, dass die prächtigen Farbstoffe der Krappwurzel sich vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, ableiten, ein Kohlenwasserstoff, der sich leicht künstlich darstellen lässt und

aus dem man durch geeignete Reactionen diese Farbstoffe bald erhalten wird. Auch der Indigo, welcher zu den aromatischen Verbindungen gehört, wird, sobald seine chemische Constitution näher erforscht ist, einst vom Chemiker im Laboratorium dargestellt werden; ebenso die Alkaloïde, von denen viele werthvolle Arzneimittel sind, ferner die verschiedenen Arten von Zucker u. s. w., wie überhaupt jede in der organischen Welt erzeugte Verbindung, welche keine organisirte Structur besitzt, sich durch Synthese nachbilden lässt, sobald man durch genaues Studium die chemische Constitution derselben erkannt hat.
