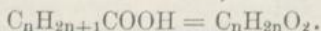


Die Aldehyd- und Ketonalkohole der vier- und mehratomigen Alkohole werden in dem Kapitel *Kohlehydrate* besprochen werden.

H. Carbonsäuren.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zunächst, wie wir S. 60 sahen, einen Aldehyd, bei weiterer Oxydation eine organische Säure mit derselben Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, wie sie der Alkohol enthielt. Bei diesen Reaktionen geht die primäre Alkoholgruppe $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ in die Aldehydgruppe $-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—} \\ \text{H} \end{array}$, und diese weiter in die Carboxylgruppe $-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—} \\ \text{OH} \end{array}$ über. Die *Carboxylgruppe* ist also charakteristisch für diese *Carbonsäuren*, die man sich dadurch von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet denken kann, dass in diesen Wasserstoff durch Carboxyl ersetzt ist. Je nachdem, ob dabei eine oder mehrere Carboxylgruppen eingetreten sind, unterscheidet man diese Säuren in Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe ist durch Metalle und durch Alkoholradikale ersetzbar, wodurch Salze bezüglich Ester entstehen. Die Basizität der organischen Säuren bestimmt sich daher durch die Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen.

1. Einbasische Carbonsäuren, Monocarbonsäuren,



Die hierher gehörigen Säuren heissen von ihrem Anfangsgliede auch Säuren der *Ameisensäurereihe* oder, von dem erstbekannten zweiten Gliede, der *Essigsäurereihe*. Weil sie Verbindungen des Carboxyls mit einem Alkyl sind, heissen sie Alkylcarbonsäuren, Wegen ihres Vorkommens in den Fetten nennt man sie *Fettsäuren*, *Säuren der aliphatischen Reihe*.

Säuren der Essigsäurereihe finden sich in grosser Verbreitung im Tierreich und Pflanzenreich, teils als freie Säuren vor, teils als Salze; noch viel reichlicher finden sich diese Säuren in Form von Estern in den Fetten, Wachsarten usw.

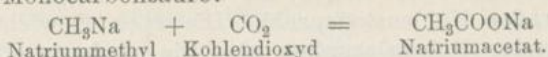
Die Säuren der Essigsäurereihe entstehen:

1. Durch Oxydation der einwertigen primären Alkohole:

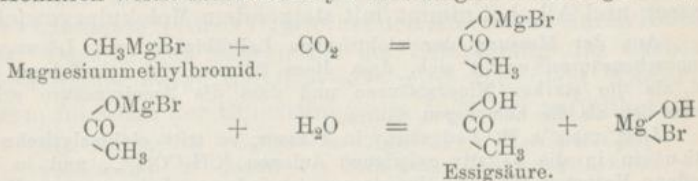


2. Trägt man Natrium in Zinkalkyl ein, so entsteht eine Lösung von Natriumalkyl in Zinkalkyl. Leitet man in diese

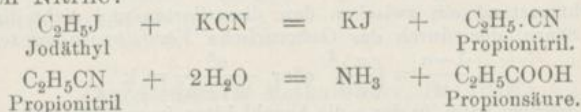
Lösung trocknes Kohlendioxyd ein, so bildet sich das Natriumsalz einer Monocarbonsäure:



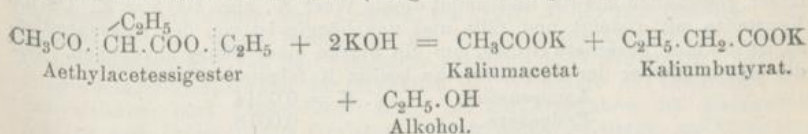
Aehnlich wirkt Kohlendioxyd auf Magnesiumhalogenalkyle:



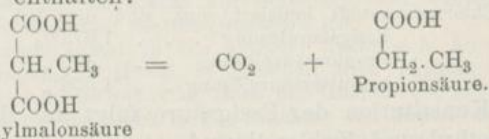
3. Durch Verseifen der aus Jodalkyl und Cyankalium entstehenden Nitrile:



4. Durch Spaltung alkylierter Acetessigester mit konzentriertem alkoholischem Kali (vergl. Acetessigester):



5. Durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid beim Erhitzen von Dicarbonsäuren, die beide Carboxyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten:



6. Einige Fettsäuren lassen sich technisch aus den Fetten durch Verseifung gewinnen. Die Trennung der hierbei gewonnenen Fettsäuregemische kann durch fraktionierte Fällung oder durch fraktionierte Destillation mehr oder weniger vollständig erreicht werden.

Die Anfangsglieder der Essigsäurereihe sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, von der Caprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, ab sind sie fest und krystallisierbar, die höchsten Glieder sind nur noch im Vacuum unzersetzt flüchtig. Die ersten Glieder sind auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Siedepunkte der Säuren gleicher Struktur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19° . Die Schmelzpunkte der Säuren mit normaler Struktur zeigen

die Regelmässigkeit, dass die der Säuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome höher liegen, als die der beiden benachbarten mit ungerader Kohlenstoffanzahl. Die spez. Gewichte nehmen mit steigender Molekulargrösse ab. Die niederen Glieder sind in Wasser löslich, alle in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen der Monocarbonsäuren ergibt sich, dass diese Säuren viel schwächere Säuren sind, als die starken Mineralsäuren und dass die Ameisensäure erheblich stärker ist, als die homologen Säuren.

Löst man z. B. Essigsäure in Wasser, so tritt elektrolytische Dissoziation ein in die negativ geladenen Anionen $(\text{CH}_3\text{COO})^-$, und in positiv geladene Kationen H^+ . Die Ionisierung ist indessen keineswegs vollständig, die Grösse der Ionisierung ist vielmehr abhängig von der Stärke der Säure und von der Verdünnung. In der Lösung einer Säure in Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein zwischen dem dissoziierten und nicht dissoziierten Anteil der Säure, der durch das *Ostwaldsche Verdünnungsgesetz*

$$k \frac{1-a}{v} = \left(\frac{a}{v}\right)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{a^2}{2(1-a)} = k$$

ausgedrückt werden kann, in der v die Anzahl Liter, in welcher 1 Mol. der Säure gelöst ist, a den dissoziierten Teil derselben und k die Dissoziationskonstante bedeutet. Die Dissoziationskonstante ist sehr klein, man multipliziert sie daher gewöhnlich mit 100 und nennt diesen Wert K , also $100k = K$. Da die Konstante mit a steigt und fällt und unabhängig ist von der Konzentration, so ist sie eine geeignete Grösse, um die Stärke einer Säure anzugeben. Für die ersten Glieder der Fettsäurereihe besitzt K folgende Werte:

| | |
|--------------------------|--------------|
| Ameisensäure | $K = 0,0214$ |
| Essigsäure | 0,0018 |
| Propionsäure | 0,0013 |
| n. Buttersäure | 0,0015 |
| Valeriansäure | 0,0016. |

Während in einer 16 litrigen Chlorwasserstofflösung 95,55% des vorhandenen Chlorwasserstoffs ionisiert sind, sind dies bei einer äquivalenten

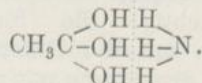
| | |
|--------------------------|---------|
| Essigsäurelösung | 1,673% |
| Propionsäurelösung . . . | 1,452 „ |
| n. Buttersäurelösung . . | 1,536 „ |

Die Konstitution der Essigsäure folgt aus der Synthese aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

Das Natriumatom wandert an $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ und liefert $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ und

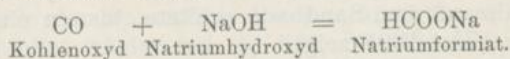
dieser Rest vereinigt sich mit dem Methyl CH_3- zu $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$.

Im Einklang damit steht die Synthese der Essigsäure aus Acetonitril: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$. Man kann annehmen, dass dabei 3 Moleküle Wasser einwirken, deren Hydroxyle an den Kohlenstoff, deren zweites Wasserstoffatom an den Stickstoff tritt:

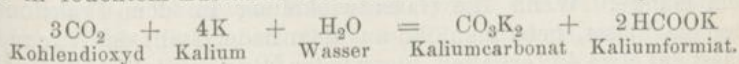


Für die Bildung von ameisensauren Salzen beim Erhitzen von Choral mit Natronlauge und beim Kochen von Chloroform mit alkoholischem Kali sind die Formeln auf S. 110 und 51 zu finden.

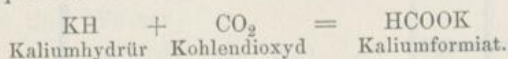
Formiate entstehen ferner bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf konzentrierte Kalilauge bei 100°, noch leichter auf Natronkalk bei 200—220°:



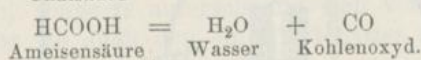
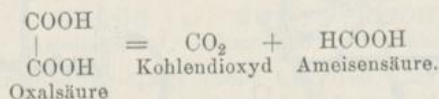
Kohlendioxyd wird zu Ameisensäure reduziert, wenn man es in feuchtem Zustande auf metallisches Kalium reagieren lässt:



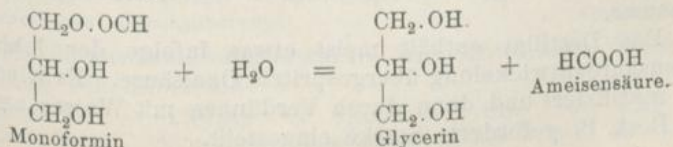
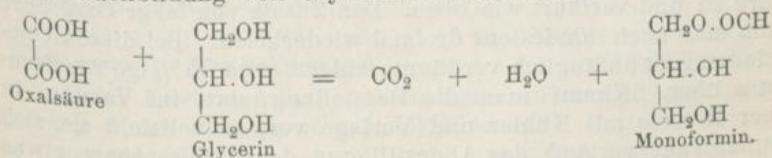
Kaliumhydrür verbindet sich mit Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur direkt zu Kaliumformiat:



Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die aber grösstenteils in Wasser und Kohlenoxyd gespalten wird:



Erhitzt man aber krystallisierte Oxalsäure mit Glycerin, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung *Monoformin*, der Monoameisensäureester des Glycerins. Dieser wird durch das vorhandene Krystallwasser der Oxalsäure und das bei der Bildung des Monoformins entstehende Wasser verseift und es entsteht unter Rückbildung von Glycerin Ameisensäure:



Diese Methode wird praktisch zur Darstellung der Ameisensäure benutzt. Man bedient sich dazu zweckmässig des in Fig. 16 dargestellten Apparates für *Vacuumdestillation*. In den Fraktionskolben von etwa 250 cc Inhalt, der in einem Kochsalzbade (200 gr Kochsalz und 500 cc Wasser) erhitzt wird, bringt man 50 gr krystallisierte Oxalsäure und 50 gr entwässertes Glycerin, welches man dadurch erhalten hat, dass man Glycerin in einer Porzellanschale auf dem Sandbade erhitzt, bis ein eingetauchtes Thermometer 175—180° zeigt.

Das Gemisch aus Oxalsäure und Glycerin wird im Vacuum erhitzt. Bei etwa 75° beginnt die Reaktion und ist bei 90° in vollem Gange. Wenn die Gasentwicklung in dem Fraktionskolben nachlässt, hebt man ihn aus dem Bade, stellt das Vacuum ab, lässt auf etwa 45° erkalten, fügt wieder 50 gr krystallisierte Oxal-

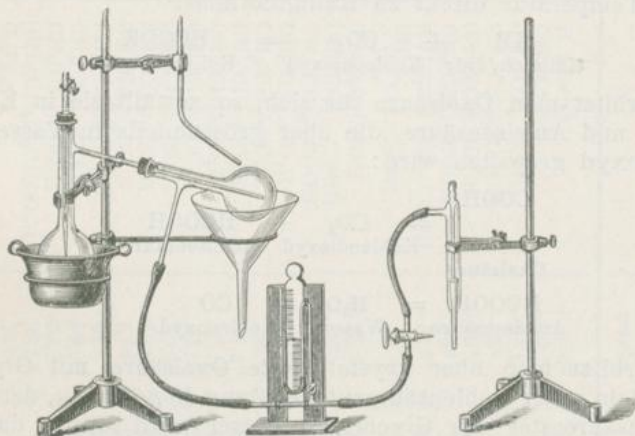


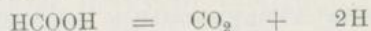
Fig. 16.

säure zu und verfährt wie oben. Den Zusatz von 50 gr Oxalsäure kann man noch mindestens dreimal wiederholen. Bei diesen Operationen geht anfänglich verdünnte, zuletzt etwa 55%ige Ameisensäure über. Nimmt man die Darstellung statt im Vacuum in einer Retorte mit Kühler und Vorlage vor, so vollzieht sie sich ähnlich, nur verläuft das Abdestillieren der Ameisensäure etwas langsamer.

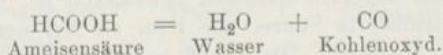
Das Destillat enthält meist etwas infolge der lebhaften Kohlensäureentwicklung übergespitzte Oxalsäure. Es wird deshalb rektifiziert und dann durch Verdünnen mit Wasser auf die vom D. A. B. geforderte Stärke eingestellt.

Um aus der wasserhaltigen Ameisensäure die wasserfreie darzustellen, verwandelt man sie in Bleiformiat und zerlegt dieses bei 120° mit trockenem Schwefelwasserstoffgas.

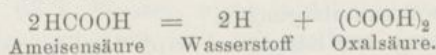
Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche auf der Haut Blasen zieht. Daher prüfe man den stark sauren Geschmack der Ameisensäure nur bei der mit Wasser verdünnten Säure. Kühlt man wasserfreie Ameisensäure ab, so krystallisiert sie und schmilzt wieder bei +8,6°. Sie siedet bei 100,6° und besitzt das spez. Gewicht 1,2256. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnis. Mit Wasser bildet sie ein bei 107,1° konstant siedendes Hydrat $4\text{HCOOH} + 3\text{H}_2\text{O}$. Bei 160° zerfällt die Ameisensäure in Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, spaltet sie in Kohlenoxyd und Wasser:

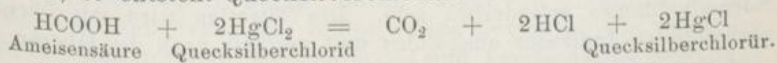


Mit überschüssigem Baryumhydroxyd erhitzt, liefert sie Wasserstoff und Oxalsäure:

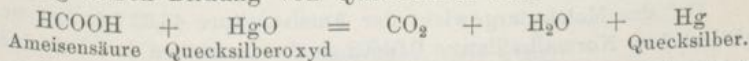


Die Ameisensäure trägt nicht nur den Charakter der Monocarbonsäuren, sondern unterscheidet sich von ihren Homologen dadurch, dass sie auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als Oxyformaldehyd $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ bezeichnen. Auf dieser Aldehydnatur beruhen die *Reduktionswirkungen*, welche die Ameisensäure ausüben kann. Dabei wird sie selbst zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydiert.

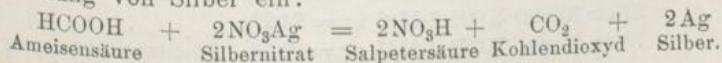
Erkennung. Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberchlorid, so entsteht Quecksilberchlorür:



Beim Erwärmen mit gelbem Quecksilberoxyd tritt Graufärbung durch Bildung von Quecksilber ein:



Mit Silbernitratlösung erwärmt, tritt Schwärzung durch Abscheidung von Silber ein:



Formiate liefern mit Ferrichlorid eine ähnliche Blutrotfärbung, wie Acetate.

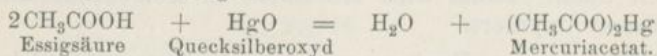
Die Ameisensäure dient zur Darstellung der Rumessenz (Ameisensäureäthylester) und des Ameisenspiritus. Sie wirkt stark antiseptisch.

Ameisensäure, Acidum formicicum, ist eine 24–25%ige wässrige Lösung der reinen Säure. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche stechend, nicht brenzlich riecht und stark sauer schmeckt. Ihr spez. Gewicht beträgt 1,060–1,063.

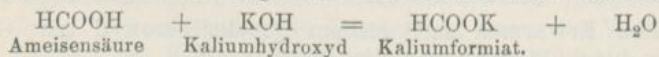
Ameisensäure bildet beim Vermischen mit Bleiessig einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Bleiformiat. Die mit Wasser verdünnte Ameisensäure (1 = 6) gibt beim Sättigen mit gelbem Quecksilberoxyd eine klare Lösung von Mercuriformiat, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung allmählich metallisches Quecksilber abscheidet.

Ist bei der Darstellung der Ameisensäure zu hoch erhitzt worden, so dass aus dem Glycerin Acrolein entstanden ist, so riecht die mit Kalilauge neutralisierte Säure, wie man sie bei der Titration erhält, stechend oder brenzlich. Die 1 = 6 in Wasser gelöste Ameisensäure prüft man mit Silbernitratlösung, mit Ammoniak- und Chlorcalciumlösung, sowie mit Schwefelwasserstoffwasser auf Salzsäure, Oxalsäure und metallische Verunreinigungen.

Zur Prüfung auf Essigsäure wird 1 cc Ameisensäure mit 5 cc Wasser und 1,5 gr gelbem Quecksilberoxyd unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade erwärmt, bis eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet. Ist die Ameisensäure rein und das gelbe Quecksilberoxyd im Ueberschuss, so erhält man ein neutral reagierendes Filtrat, da alle Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert ist. Bei Anwesenheit von Essigsäure enthält das Filtrat Mercuriacetat, dessen Lösung sauer reagiert:



Zum Neutralisieren von 5 cc Ameisensäure sollen 28 bis 29 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Die Titration wird mit Phenolphthalein als Indikator ausgeführt und verläuft nach der Gleichung:



Da das Molekulargewicht der Ameisensäure 46,02 beträgt, neutralisiert 1 cc Normalkalilauge 0,04602 gr Ameisensäure und bei einem mittleren spez. Gewicht der Säure von 1,062, wenn also 5 cc Ameisensäure = 5,31 gr sind, enthalten diese bei einem Verbrauch von

$$28 \text{ cc Norm. KOH } 1,2885 \text{ gr} = 24,2\%$$

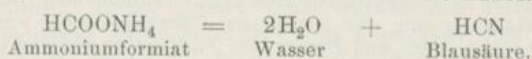
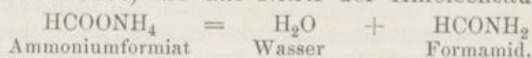
$$29 \text{ cc Norm. KOH } 1,3345 \text{ gr} = 25,1\% \text{ Ameisensäure.}$$

Ameisenspiritus, Spiritus Formicarum, wird aus 35 T. Weingeist, 13 T. Wasser und 2 T. Ameisensäure gemischt und ist eine klare, farblose, sauer reagierende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,894–0,898. Beim Schütteln mit etwas Bleiessig scheidet Ameisenspiritus Krystallfitter von Bleiformiat ab. Beim Erhitzen desselben mit Silbernitratlösung tritt Dunkelfärbung ein, indem Silber ausgeschieden wird.

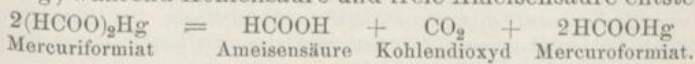
Die Salze der Ameisensäure heissen *Formiate* und entstehen durch Auflösen der Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in verdünnter Ameisensäure oder durch Fällen von Alkaliformiatlösung mit Metallsalzlösungen.

Natriumformiat, $\text{H. COONa} + \text{H}_2\text{O}$, bildet zerfliessliche rhombische Tafeln.

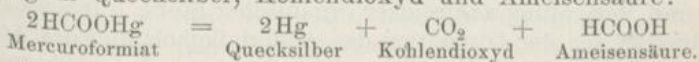
Ammoniumformiat, HCOONH_4 , krystallisiert in zerfliesslichen, monoklinen Säulen und zerfällt bei 180° in Wasser und Formamid bezüglich Blausäure, die das Nitril der Ameisensäure ist.



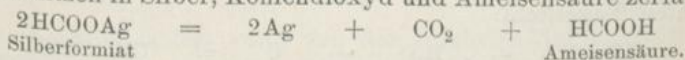
Bleiformiat, $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$, bildet glänzende, rhombische Nadeln, die sich in 63 T. Wasser, nicht in Alkohol lösen. Schüttelt man wässrige Ameisensäure kalt mit gelbem Quecksilberoxyd, so entsteht eine Lösung von **Mercuriformiat**, $(\text{HCOO})_2\text{Hg}$. Bei gelindem Erwärmen oder längerem Stehen erstarrt diese Lösung zu einem Brei weisser Krystallblättchen von **Mercuriformiat**, HCOOHg , während Kohlensäure und freie Ameisensäure entstehen.



Das Mercuriformiat erleidet allmählich eine weitere Zersetzung in Quecksilber, Kohlendioxyd und Ameisensäure:



Silberformiat, HCOOAg , durch Fällen von Alkaliformiat mit Silbernitratlösung erhalten, bildet weisse Krystalle, die ebenfalls beim Erhitzen in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure zerfallen:



Essigsäure, Aethansäure, $\text{CH}_3\text{.COOH}$.

Molekulargewicht = 60,04.

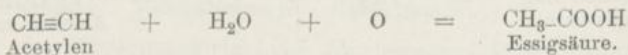
Geschichtliches. Da sich Essig durch freiwillige Säuerung verdünnt alkoholischer Flüssigkeiten beim Stehen an der Luft bildet, so dürfte die Essigsäure nächst der Milchsäure die längst bekannte Säure sein. Im

alten Testament findet der Essig mehrfach Erwähnung. Im 8. Jahrhundert lehrte *Geber* die Reinigung des Essigs durch Destillation. Im 15. Jahrhundert stellten *Basilius Valentinus* und andere konzentriertere Essigsäure durch trockene Destillation von Acetaten, besonders von Blei- und Kupferacetat, dar. Holzessig wird 1648 von *Glauber* erwähnt, die Krystallisierbarkeit des *Eisessigs* beobachtete 1759 Graf *Laurageais*. 1786 zeigte *Lavoisier*, dass zur Umwandlung von Weingeist in Essig Luft nötig ist, deren Volumen dabei kleiner wird. Das Verfahren der Schnellseigfabrikation ist von *Schützenbach* 1823 eingeführt worden. 1814 stellte *Berzelius* die Zusammensetzung der Essigsäure fest, 1843 gelang *Kolbe* die Synthese der Trichloressigsäure aus ihren Elementen, und da im Jahr zuvor *Melsens* die Reduktion der Trichloressigsäure zu Essigsäure gelehrt hatte, war damit die Synthese der Essigsäure selbst realisiert.

Dass der verdünnte Alkohol durch die Lebenstätigkeit von Kleinwesen, der Essigmutter, in Essigsäure übergeführt wird, sagte zuerst *Fr. Kützing* (1837). Er zählte diese winzigen, punktförmigen zu Ketten aneinander gereihten Wesen zu den Algen, und nannte sie *Ulvina aceti*. Das Verdienst *Pasteurs* (1864) ist es, die Abhängigkeit der Essiggärung von der Lebenstätigkeit gewisser Kleinwesen, die er *Mycoderma aceti* nannte, einwurfsfrei durch den Versuch nachgewiesen zu haben. Im Jahre 1878 machte dann *Hansen* die wichtige Beobachtung, dass die Essiggärung durch mehrere Arten von Bakterien hervorgerufen werden kann, während man früher annahm, dass für jede Gärung nur ein spezifischer Gärungserreger vorhanden sei. Die Arten *Bacterium aceti* und *Bacterium Pasteurianum* sind von *Hansen* morphologisch genau untersucht worden. Diese Arbeiten gaben ausserdem noch wichtige Stützen ab für die Lehre von der Pleomorphie der Bakterien. Später führte *Hansen* noch das *B. Kützingianum*, *Henneberg* das *B. oxydans* und *B. acetosum*, *Beijerinck* das *B. rancens* in die Literatur ein.

Vorkommen. Kleine Mengen von Essigsäure finden sich teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalze in Pflanzen vor; daher enthalten über Pflanzenteilen destillierte Wässer vielfach Essigsäure. Der Schweiss, Drüsen- und Muskelsäfte, der Harn enthalten Essigsäure. Als Glycerid kommt Essigsäure in dem Crotonöl und anderen fetten Oelen, als Oktylester im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum* und *sphondylium*, als Bornylester im Fichtennadelöl und anderen ätherischen Oelen, als Linalylacetat im Bergamott-, Lavendel-, Neroliöl u. s. w. vor.

Essigsäure entsteht bei der trockenen Destillation, Oxydation und Verwesung zahlreicher organischer Stoffe. Insbesondere entsteht sie bei der Oxydation des Aethylalkohols und des Acetaldehyds, bei der Reduktion der Glykolsäure und der Chloressigsäuren, bei der Verseifung des Acetonitrils, CH_3CN , sowie bei der Einwirkung von Acetylen auf Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht:

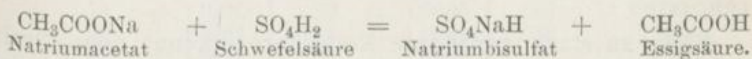


Die Quellen für die technische Darstellung der Essigsäure und ihrer Salze lassen sich zurückführen auf die Oxydation verdünnt alkoholischer Flüssigkeiten oder die trockene Destillation des Holzes. Dabei entstehen Essig bezüglich Holzessig. Aus diesem wird direkt oder über das Calciumsalz Natriumacetat her-

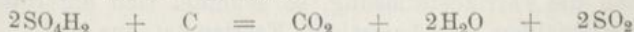
gestellt, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure liefert. Im Handel werden unterschieden:

1. Essigsäure, Eisessig.
2. Essigessenz.
3. Verdünnte Essigsäure.
4. Reiner Essig.
5. Essig, Schnellessig, Wein-, Obst-, Bieressig.
6. Holzessig im rohen und rektifizierten Zustand.

Die Darstellung des Eisessigs geschieht durch Destillation von trockenem Natriumacetat mit konzentrierter Schwefelsäure. Natriumacetat, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 75° in seinem Kristallwasser, bei 120° verwandelt es sich in ein lockeres, fast wasserfreies Pulver, das gegen 300° von neuem schmilzt und dann wasserfrei ist. 60 T. des noch warmen trockenen gepulverten Natriumacetates bringt man in eine trockene Tubulatoretorte mit Glasstopfen, setzt dieselbe in ein Sandbad und passt eine Vorlage an, welche durch auffliessendes Wasser gekühlt werden kann. Dann giesst man durch den Tubus allmählich 75 T. arsenfreie Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,842 ein, die man durch Mischen von 20 T. rauchender mit 50 T. englischer Schwefelsäure erhalten hat, lässt bis zum andern Tag stehen und beginnt dann mit der Destillation:



Anfänglich geht salzsäure- und wasserhaltige Essigsäure über. Wenn eine Probe des mit Wasser verdünnten Destillates mit Silbernitrat nicht mehr reagiert und wenn sich 36 Tropfen der übergegangenen Essigsäure mit 4 Tropfen frischem Zitronenöl klar mischen, wechselt man die Vorlage. Gegen Ende der Destillation kann, besonders wenn zu stark erhitzt wurde, eine Verunreinigung des Destillates mit Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff oder Schwefel eintreten. Bei der hohen Temperatur tritt teilweise Verkohlung ein und die Kohle liefert mit der Schwefelsäure Schwefeldioxyd:



Natriumbisulfat kann von der Kohle zu Natriumsulphydrat reduziert werden, welches dann mit Essigsäure Schwefelwasserstoff liefert:



Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd aber liefern Schwefel:



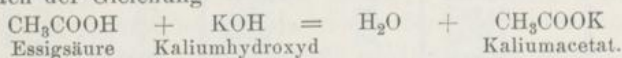
Spezifische Gewichte wässriger Essigsäurelösungen bei 15°
nach Oudemans.

| Proz. C ₂ H ₄ O ₂ | Spez. Gewicht | Proz. C ₂ H ₄ O ₂ | Spez. Gewicht | Proz. C ₂ H ₄ O ₂ | Spez. Gewicht |
|---|------------------|---|------------------|---|------------------|
| 0 | 1,000 | 34 | 1,0459 | 68 | 1,0725 |
| 1 | 1,0007 | 35 | 1,0470 | 69 | 1,0729 |
| 2 | 1,0022 | 36 | 1,0481 | 70 | 1,0733 |
| 3 | 1,0037 | 37 | 1,0492 | 71 | 1,0737 |
| 4 | 1,0052 | 38 | 1,0502 | 72 | 1,0740 |
| 5 | 1,0067 | 39 | 1,0513 | 73 | 1,0742 |
| 6 | 1,0083 | 40 | 1,0523 | 74 | 1,0744 |
| 7 | 1,0098 | 41 | 1,0533 | 75 | 1,0746 |
| 8 | 1,0113 | 42 | 1,0543 | 76 | 1,0747 |
| 9 | 1,0127 | 43 | 1,0552 | 77 | 1,0748 |
| 10 | 1,0142 | 44 | 1,0562 | 78 | 1,0748 |
| 11 | 1,0157 | 45 | 1,0571 | 79 | 1,0748 |
| 12 | 1,0171 | 46 | 1,0580 | 80 | 1,0748 |
| 13 | 1,0185 | 47 | 1,0589 | 81 | 1,0747 |
| 14 | 1,0201 | 48 | 1,0598 | 82 | 1,0746 |
| 15 | 1,0214 | 49 | 1,0607 | 83 | 1,0744 |
| 16 | 1,0228 | 50 | 1,0615 | 84 | 1,0742 |
| 17 | 1,0242 | 51 | 1,0623 | 85 | 1,0739 |
| 18 | 1,0256 | 52 | 1,0631 | 86 | 1,0736 |
| 19 | 1,0270 | 53 | 1,0638 | 87 | 1,0731 |
| 20 | 1,0284 | 54 | 1,0646 | 88 | 1,0726 |
| 21 | 1,0298 | 55 | 1,0653 | 89 | 1,0720 |
| 22 | 1,0311 | 56 | 1,0660 | 90 | 1,0713 |
| 23 | 1,0324 | 57 | 1,0666 | 91 | 1,0705 |
| 24 | 1,0337 | 58 | 1,0673 | 92 | 1,0696 |
| 25 | 1,0350 | 59 | 1,0679 | 93 | 1,0686 |
| 26 | 1,0363 | 60 | 1,0685 | 94 | 1,0674 |
| 27 | 1,0375 | 61 | 1,0691 | 95 | 1,0660 |
| 28 | 1,0388 | 62 | 1,0697 | 96 | 1,0644 |
| 29 | 1,0400 | 63 | 1,0702 | 97 | 1,0625 |
| 30 | 1,0412 | 64 | 1,0707 | 98 | 1,0604 |
| 31 | 1,0424 | 65 | 1,0712 | 99 | 1,0580 |
| 32 | 1,0436 | 66 | 1,0717 | 100 | 1,0553 |
| 33 | 1,0447 | 67 | 1,0721 | | |

Essigsäure, Acidum aceticum, Aceti acidum, Eisessig, ist eine klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende (*Vorsicht!*), flüchtige, in der Kälte krystallisierende Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist. Bei einem spez. Gewicht von höchstens 1,064 enthält sie mindestens 96% Essigsäure und siedet zwischen 117–118°. Eine Mischung aus Essigsäure und Wasser (1 = 20) wird nach dem Neutralisieren mit Natronlauge durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt.

Bei Gegenwart von Arsenverbindungen würde sich eine Mischung aus 1 cc Essigsäure und 3 cc *Bettendorffschem* Reagenz innerhalb einer Stunde dunkler färben. Auf Schwefelsäure, Salzsäure und Schwermetalle prüft man die mit Wasser 1 = 20 verdünnte Säure mit Baryumnitrat, Silbernitratlösung und Schwefelwasserstoffwasser. Versetzt man 5 cc Essigsäure mit 15 cc Wasser und 1 cc Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die Rotfärbung innerhalb 10 Minuten bei Gegenwart von schwefliger Säure oder von Empyreuma aus Holzessig.

Zum Neutralisieren von 5 cc einer Mischung aus 1 T. Essigsäure und 9 T. Wasser sollen mindestens 8 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Nach der Gleichung



neutralisiert 1 cc Normalkalilauge, da das Molekulargewicht der Essigsäure 60,04 ist, 0,06004 gr Essigsäure. 8 cc Normalkalilauge zeigen mithin 0,4803 gr Essigsäure in jenen 5 cc an, die 0,507 gr Acid. acetic. enthalten. Letztere muss also mindestens 94,7% enthalten.

Als **Essigessenzen** finden sich Essigsäuren von etwa 80% mit dem spez. Gewicht 1,0748 und von etwa 50% mit dem spez. Gewicht 1,06 im Handel, welche durch Verdünnen mit Wasser Speiseessig liefern. Vielfach sind sie auch mit Esdragon oder anderen Gewürzen parfümiert.

Verdünnte Essigsäure, Acidum aceticum dilutum, wird, ähnlich wie der Eisessig, aus krystallisiertem Natriumacetat und englischer Schwefelsäure aus einer im Sandbade stehenden und mit *Liebigschem* Kühler verbundenen Retorte destilliert und mit Wasser entsprechend verdünnt. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geruch und Geschmack. Sie enthält 30% Essigsäure und besitzt das spez. Gewicht 1,041. Identität und Reinheit werden analog wie beim Eisessig festgestellt.

Zum Neutralisieren von 5 cc verdünnter Essigsäure sollen 26 cc Normalkalilauge erforderlich sein, welche nach dem oben gesagten $26 \cdot 0,06004 = 1,561$ gr Essigsäure entsprechen. Die verdünnte Essigsäure würde dann $\frac{20 \cdot 1,561}{1,041} = 29,98\%$ Essigsäure enthalten.

Reiner Essig, Acetum purum, wird durch Verdünnen von verdünnter Essigsäure mit dem vierfachen Gewicht Wasser erhalten. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von saurem Geschmack und dem Geruch nach Essig, welche 6% Essigsäure enthält.

Essig.

Lässt man verdünnten, etwa 10%igen Alkohol unter Zutritt der Luft stehen, so gelangen die S. 130 erwähnten Essigbakterien

in die Flüssigkeit und bei Temperaturen zwischen 12 und 36° wird der Alkohol allmählich zu Essigsäure oxydiert, es entsteht Essig. Hat man Wein, Bier, Obstwein verwendet, so entstehen Wein-, Bier- oder Obstessige, die sich durch ein charakteristisches Aroma auszeichnen. Man kann auch von zuckerhaltigen Fruchtsäften ausgehen, die natürlich erst der alkoholischen Gärung unterliegen müssen, ehe die Essigbildung eintritt.

An die Stelle dieser einfachsten Form der Essigfabrikation ist seit 1823 die sogenannte *Schnellessigbildung* getreten, bei der durch Darbietung einer grossen, mit *Essigmutter* besetzten Oberfläche und eines reichlichen Luftzutritts der Vorgang einigermaßen beschleunigt wird. Die Schnellessigfabrikation vollzieht sich in den *Essigbilder* oder *Essigständer* genannten Fässern, die mit Buchenholzspähnen gefüllt sind, auf denen die Essigbakterien angesiedelt sind. Oben besitzen die Essigbilder einen siebartig durchlöcherten Einsatz, der die gleichmässige Verteilung des *Essiggutes*, des mit Essig denaturierten auf etwa 10% verdünnten Alkohols bewirken soll. Löcher in den Seitenwandungen des Essigständers vermitteln die Zirkulation der Luft, am Boden befindet sich eine Vorrichtung zum Abzapfen des Essiggutes. Meist sind zwei bis drei Essigständer zu einer Batterie vereinigt, die in der *Essigtube*, einem auf 25–30° temperierten Raume aufgestellt sind. Das Essiggut passiert erst den ersten, dann den zweiten und eventuell den dritten Essigbilder, den es als *Essigsprit* mit 12–13% Essigsäuregehalt verlässt. Durch Verdünnen mit Wasser stellt man daraus den *Tafelessig* oder *Speiseessig* her, der 6 und weniger % enthält.

Weinessig wird vielfach auch so hergestellt, dass Wein mit Alkohol und Essigsäure versetzt und in steinguternen, mit Rückflusskühler versehenen Gefässen erhitzt wird. Dadurch findet die Bildung von Estern statt. Das Produkt wird dann mit Essigsprit und Wasser verschnitten. Ein Essig gilt handelsüblich noch als Weinessig, wenn er 20% ursprünglichen Weines enthält.

Essig, Acetum, ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geruch und Geschmack, welche 6% Essigsäure enthält. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge liefert der Essig mit Eisenchlorid die Acetatreaktion. Essig soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden, also frei von Schwermetallen sein. 20 cc sollen nach dem Mischen mit 0,5 cc Baryumnitratlösung und 1 cc $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung ein Filtrat geben, welches durch diese beiden Reagentien nicht mehr verändert wird. Es ist mithin nur ein Gehalt von 0,0375% SO_3 und von 0,0175% Cl gestattet, wodurch der Zusatz freier Schwefelsäure oder Salzsäure praktisch ausgeschlossen erscheint.

Salpetersäure darf in dem Essig durch die Ferrosulfat-Schwefelsäureprobe nicht nachweisbar sein.

Der Abdampfrückstand des Essigs soll 0,5% nicht übersteigen. Er soll weder scharf noch bitter schmecken, wie das der Fall wäre, wenn der Essig mit spanischem Pfeffer oder anderen Pflanzen parfümiert wäre. Der Essig soll eine alkalisch reagierende Asche hinterlassen, wodurch ebenfalls ein Zusatz freier Mineralsäuren ausgeschlossen ist.

Zum Neutralisieren von 10 cc Essig sollen 10 cc Normalkalilauge erforderlich sein, entsprechend der Forderung eines Gehaltes von 6% Essigsäure.

Roher Holzessig, Acetum pyrolignosum crudum, wird, wie S. 130 ausgeführt ist, bei der trockenen Destillation des Holzes aus eisernen Retorten gewonnen. Es ist eine braune, nach Teer und Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Aufbewahren teerartige Stoffe abscheiden.

Holzessig enthält mindestens 6% Essigsäure. Er darf nur Spuren von Eisen-, Salz- und Schwefelsäure enthalten und muss frei sein von Schwermetallen. Zur Prüfung auf diese Verunreinigungen mischt man ihn mit dem gleichen Volumen Wasser und prüft das Filtrat mit Ferrocyankalium, Silbernitrat, Baryumnitrat und Schwefelwasserstoff.

10 cc roher Holzessig sollen nach Zusatz von 10 cc Normalkalilauge nicht alkalisch reagieren. Damit ist ein Mindestgehalt von 6% Essigsäure gewährleistet.

Gereinigter Holzessig, Acetum pyrolignosum rectificatum, wird durch Rektifikation des rohen Holzessigs gewonnen und bildet eine gelbliche, brenzlich und sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche mindestens 5% Essigsäure enthält. Die Prüfung auf Metalle, Salz- und Schwefelsäure ist ähnlich wie bei dem rohen Holzessig auszuführen. Die Anwesenheit der genügenden Menge empyreumatischer Stoffe wird durch die Forderung gewährleistet, dass 20 cc Kaliumpermanganatlösung nach dem Versetzen mit einer Mischung aus 1 cc gereinigtem Holzessig, 9 cc Wasser und 30 cc verdünnter Schwefelsäure die rote Farbe binnen 5 Minuten vollständig verlieren sollen.

Zum Neutralisieren von 10 cc gereinigtem Holzessig sollen nicht weniger als 8,4 cc und nicht mehr als 9 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Der Gehalt an Essigsäure darf demnach zwischen 5 und 5,4% schwanken.

Essigsäure Salze, Acetate.

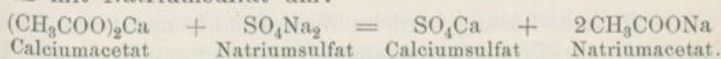
Lithiumacetat, $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{H}_2\text{O}$, aus verdünnter Essigsäure und Lithiumcarbonat, bildet zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche rhombische Prismen.

Natriumacetat, Rotsalz, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Molekulargewicht = 136,14.

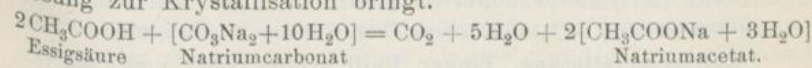
Das Natriumacetat des Handels wird aus dem Holzessig gewonnen, indem man denselben mit Soda neutralisiert, die von dem dabei ausgeschiedenen Teer getrennte Lösung zur Trockne verdampft, trocknet und längere Zeit unter Luftzutritt schmilzt, um die noch anhaftenden empyreumatischen Stoffe zu zerstören. Dabei darf die Temperatur von 300° nicht wesentlich überschritten werden, da sonst das Natriumacetat in Aceton und Carbonat zerfällt. Das erkaltete Salz wird schliesslich aus Wasser umkrystallisiert.

Vielfach stellt man aus dem Holzessig zunächst Holzkalk, Calciumacetat dar, befreit das Calciumsalz in ähnlicher Weise, wie soeben erörtert, von Emphyreuma und setzt die Lösung desselben mit Natriumsulfat um:



Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennte Natriumacetatlösung wird zur Krystallisation gebracht.

Im kleinen erhält man Natriumacetat, indem man 400 T. verdünnte Essigsäure mit (etwa 286 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat sättigt, zuletzt bei Wasserbadwärme, und die filtrierte Lösung zur Krystallisation bringt.



Natriumacetat, Natrium aceticum, bildet farblose, durchsichtige, an warmer Luft verwitternde monokline Prismen, die im gleichen Gewicht Wasser eine rotes Lakmuspapier bläuende, Phenolptaleinlösung gar nicht oder nur sehr wenig rötende Lösung geben und sich in 23 T. kaltem und in 1 T. siedendem Weingeist lösen. Beim Erhitzen schmilzt Natriumacetat zunächst unter Verlust des Krystallwassers, wird dann wieder fest, um bei verstärkter Hitze von neuem zu schmelzen. Beim Glühen wird es unter Entwicklung von Acetongeruch und Hinterlassung eines stark alkalisch reagierenden, die Flamme gelb färbenden Rückstandes zersetzt. Die wässrige Lösung des Natriumacetats wird durch Zusatz von Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt.

Die wässrige Lösung 1 = 20 ist mit Schwefelwasserstoffwasser, Baryumnitrat-, Ammoniumoxalat- und Ferrocyaniumlösung auf Metalle, Sulfate, Calciumsalz und Eisen, die 1 = 40 nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung auf Chlorid zu prüfen.

Aus 100 T. Natriumacetat und 52,9 T. Wasser lässt sich leicht eine übersättigte Lösung des Salzes herstellen.

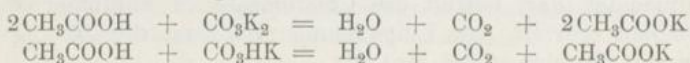
In 4 T. Wasser gelöst, bildet es die officinelle Reagenslösung.

Natriumacetat vermag mit Essigsäure übersaure Salze, $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$, und $\text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$, zu bilden. Dieses Salz erhält man in seideglänzenden Nadeln aus einer Lösung von 1 T. wasserfreiem Natriumacetat in 6 T. siedendem Eisessig.

Kaliumacetat, CH_3COOK .

Molekulargewicht = 98,18.

Kaliumacetat findet sich in vielen Pflanzensäften und in einigen tierischen Sekreten. Um es darzustellen, trägt man in 100 T. verdünnte Essigsäure allmählich etwa 35 T. Kaliumcarbonat oder 48 T. Kaliumbicarbonat ein und neutralisiert schliesslich die Lösung bei Wasserbadwärme:



Die filtrierte Lösung wird im Wasserbad konzentriert, zuletzt im Sandbade zur Trockne verdampft, wobei gegen Ende des Verdampfens von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure zuzufügen sind.

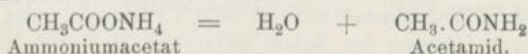
Kaliumacetat, Kalium aceticum, Kali aceticum, ist ein weisses, krystallinisches, an der Luft zerfliessendes, in Wasser, sowie in Weingeist leicht lösliches Pulver. Die wässrige Lösung desselben wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot gefärbt und gibt mit Weinsäurelösung den weissen, krystallinischen Niederschlag des Kaliumbitartrates.

Kaliumacetatlösung, Liquor Kalii acetici, stellt man aus verdünnter Essigsäure und Kaliumbicarbonat, wie Kaliumacetat her. Die bei Siedehitze neutralisierte Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,176—1,180 gebracht.

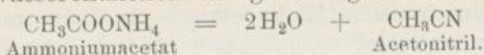
Es ist eine klare, farblose, neutrale oder kaum sauer reagierende Flüssigkeit, welche in 3 T. 1 T. Kaliumacetat enthält.

Sie soll nicht brenzlich riechen und ist nach dem Verdünnen mit gleich viel Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle, mit Baryumnitratlösung auf Sulfat und mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid zu prüfen. Ebenso wird auch das trockene Salz geprüft.

Ammoniumacetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, erhält man durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig oder durch Neutralisieren desselben mit gepulvertem Ammoniumcarbonat. Beim Eindampfen wässriger Lösungen von Ammoniumacetat spaltet Ammoniak ab und es entstehen saure Ammoniumacetate. Rasch über 160° erhitzt, liefert Ammoniumacetat Acetamid:



Mit wasserentziehenden Agentien geht es in Acetonitril über:



Ammoniumacetatlösung, Liquor Ammonii aceticum, erhält man, indem man 5 T. Ammoniakflüssigkeit mit 6 T. verdünnter Essigsäure mischt, zum Sieden erhitzt, nach völligem Erkalten mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert, filtriert und mit der erforderlichen Menge Wasser auf das spez. Gewicht 1,032–1,034 verdünnt.

Ammoniumacetatlösung ist klar, farblos, vollkommen flüchtig, neutral oder kaum sauer. Sie enthält 15% Ammoniumacetat. Man prüft sie wie die Kaliumacetatlösung.

Calciumacetat, Calcium aceticum, Calcarea acetica, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Die Darstellung des Holzkalkes oder Weisskalkes aus Holzessig ist S. 137 erwähnt. Zur Darstellung des reinen Salzes werden 10 T. Calciumcarbonat allmählich in 40 T. verdünnte Essigsäure eingetragen. Die Mischung wird erwärmt, nach dem Erkalten filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Calciumacetat bildet nadelförmige, an der Luft verwitternde, leicht in Wasser, weniger leicht in Weingeist lösliche Krystalle. Mit Ammoniumoxalat liefern sie die Kalkreaktion, mit Eisenchlorid die Acetatreaktion. Wird die Lösung des Salzes mit überschüssiger Oxalsäure ausgefällt, so darf das Filtrat keinen Glührückstand liefern. Auf Metalle prüft man mit Schwefelammonium.

Hahnemanns Calciumacetatlösung, Calcarea acetica solubilis Hahnemanni, ist eine gelblichbraune Flüssigkeit, welche man durch Kochen von Essig mit überschüssigen gereinigten Austernschalen und Eindampfen des neutralen Filtrates bis zum spez. Gewicht 1,100 erhält.

Baryumacetat, Baryum aceticum, Baryta acetica, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, aus Baryumcarbonat und verdünnter Essigsäure, bildet farblose, im gleichen Gewicht Wasser und in etwa 100 T. Weingeist lösliche Krystalle. Sie sind mit Schwefelsäure und mit Eisenchlorid zu identifizieren. Man prüft sie mit Schwefelammonium auf Metalle und, nach dem Ausfällen mit Ammoniumsulfat, das Filtrat mit Ammoniumoxalat auf Calciumsalze.

Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Molekulargewicht = 219,5.

Zur Darstellung des Zinkacetats löst man 100 T. käufliches eisenfreies Zinkoxyd in einem Kolben bei gelinder Wärme in 500 T. verdünnter Essigsäure, filtriert die Lösung heiss und bringt sie zur Krystallisation:



Enthält das Zinkoxyd Blei, so ist dasselbe durch Digestion mit metallischem Zink zu entfernen. Dampft man die Mutter-

lauge bei mässiger Wärme im Wasserbad ein — bei höherer Temperatur entstehen basische Zinkacetate — so kann man weitere Krystallisationen erzielen.

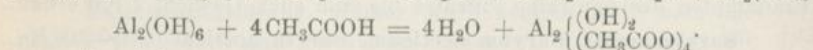
Zinkacetat, Zincum aceticum, bildet weisse, weiche, sechsseitige, monokline Tafeln oder Blättchen, die in 3 T. kaltem, 2 T. heissem Wasser und in 36 T. Weingeist löslich sind. Die schwach saure wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt, mit Kalilauge gibt sie einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Zinkhydroxyd.

In der wässrigen Lösung (1 = 10) erzeugt überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser einen rein weissen Niederschlag, wenn nicht fremde Metalle, Cu, Pb, zugegen sind. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit verdampft ohne wägbaren Rückstand, wenn es sich um reines Zinkacetat handelte. Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure schwärzt sich Zinkacetat nicht, wenn es frei ist von Empyreuma.

Aluminiumacetatlösung, Alaunessig, Liquor Aluminiumi acetici, ist eine Lösung, welche 7,5–8% drittelbasisches Aluminiumacetat,

$\text{Al}_2\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CH}_3\text{COO})_4 \end{array}\right.$, enthält. Man erhält das Präparat, indem man 30 T.

Aluminiumsulfat in 80 T. Wasser löst, 36 T. verdünnte Essigsäure zusetzt und diese Lösung allmählich unter Umrühren in eine Anreicherung von 13 T. Calciumcarbonat mit 20 T. Wasser einträgt. Die Mischung bleibt 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird inzwischen wiederholt umgerührt. Nach dem Durchsiehen wird der Niederschlag ohne Auswaschen ausgepresst und die Flüssigkeit filtrirt.

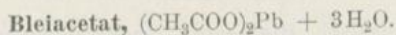


Aluminiumacetatlösung ist klar, farblos, riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer, schmeckt süsslich zusammenziehend und besitzt das spez. Gewicht 1,044–1,048. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbade mit oder ohne Zusatz von 2% Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig und klar. Eine Mischung von 1 cc Aluminiumacetatlösung mit 3 cc *Bettendorffschem* Reagens würde sich bei Gegenwart von Arsen nach Verlauf einer Stunde dunkler färben. Auf Metalle (Pb) prüft man mit Schwefelwasserstoffwasser. Beim Vermischen mit zwei Raumteilen Weingeist darf die Lösung höchstens opalisierend getrübt werden, aber einen Niederschlag nicht geben. 10 gr Aluminiumacetatlösung liefern bei der Fällung mit Ammoniak 0,23–0,26 gr Aluminiumoxyd.

Rohe Aluminiumacetatlösung, Liquor Aluminiumi acetici crudus, 95 T. Kalialaun werden in 700 T. Wasser gelöst und in die völlig erkaltete Lösung unter Umrühren 151 T. fein gepulvertes rohes Bleiacetat eingetragen. Die Mischung wird an einem möglichst kühlen

Orte bei Seite gestellt, bisweilen umgerührt und nach dem Absetzen filtriert. Man befreit sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei, filtriert und lässt in einer flachen Schale an einem kühlen Ort unter bisweiligem Umrühren stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche etwa 5% Aluminiumacetat neben Kaliumacetat enthält. Sie riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen trübt sie sich stark. Mit Kalilauge gibt sie einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Pb). 10 gr des Präparates geben bei der Fällung mit Ammoniakflüssigkeit etwa 0,125 gr Aluminiumoxyd.



Molekulargewicht = 379,02.

Das rohe Bleiacetat wird technisch gewonnen, indem man Bleioxyd in 50%iger Essigsäure löst und die geklärte Lösung zur Krystallisation bringt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus dem gleichen Gewicht heissen, mit Essigsäure versetzten Wasser wird das reine Salz erhalten.

Bleiacetat, Plumbum aceticum, Bleizucker, bildet farblose, durchscheinende, schwach verwitternde monokline Krystalle oder weisse krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen und in 2,3 T. Wasser, sowie in 29 T. Weingeist löslich sind. Die kalt gesättigte, rotes Lakmuspapier bläuende wässrige Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser schwach saure Reaktion annimmt, schmeckt süsslich zusammenziehend. Das Salz wird mit Schwefelwasserstoff, verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium identifiziert.

Bleiacetat soll mit 10 T. Wasser eine klare oder höchstens schwach opalisierende Lösung geben, in welcher durch Kaliumferrocyanidlösung ein rein weisser Niederschlag entsteht. Kupfer und Eisen würden hierbei die Bildung gefärbter Niederschläge veranlassen.

Eine Lösung des Salzes in 19 T. Wasser dient als Reagens.

Rohes Bleiacetat, Plumbum aceticum crudum, darf mit 3 T. Wasser eine opalisierende Lösung geben.

Das Bleiacetat neigt zur Bildung basischer Salze, deren vier zu existieren scheinen:

1. **Halbbasisch Bleiacetat, $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$,** scheidet sich aus sehr konzentrierten Lösungen von 1 Molekül

kohlensäurefreiem Bleioxyd in der warmen Lösung von 2 Mol. Bleiacetat in tafelförmigen, in Alkohol löslichen Krystallen aus.

2. Einfachbasisch Bleiacetat, halbessigsures Blei, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht als in Wasser leicht lösliche Krystalle, wenn man die siedend heiss bereitete konzentrierte Lösung gleicher Moleküle Bleioxyd und Bleiacetat durch längeres Stehen klärt und dann mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol versetzt.

3. Zweifachbasisch Bleiacetat, drittelessigsures Blei, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$, kann analog dem vorigen Salz erhalten werden. Aus einer bei 30—40° gesättigten Lösung von Bleiacetat in Wasser, die man bis zur beginnenden Trübung mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit versetzt hat, scheidet es sich in seideglänzenden Nadeln ab, die etwas schwerer löslich sind, als die beiden vorigen Salze.

4. Fünffachbasisch Bleiacetat, sechstelessigsures Blei, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 5\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht als in kochendem Wasser löslicher Niederschlag beim Fällen von Bleiessig mit überschüssigem Ammoniak und scheidet sich aus seiner heissgesättigten Lösung in seideglänzenden Nadelchen ab.

Bleiessig, Liquor Plumbi subacetici, Acetum Plumbi s. Saturni, ist eine Lösung von halbbasischem neben wenig einfachbasischem Bleiacetat. Zu seiner Darstellung werden 30 T. rohes Bleiacetat mit 10 T. Bleiglätte verrieben und unter Zusatz von 5 T. Wasser in einem bedeckten Gefäss im Wasserbade erhitzt, bis die anfänglich gelbliche Mischung gleichmässig weiss oder rötlichweiss geworden ist. Alsdann werden weitere 95 T. Wasser allmählich hinzugefügt. Wenn die Masse ganz oder bis auf einen geringen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, lässt man diese in einem wohlverschlossenen Gefäss zum Absetzen stehen und filtriert endlich.

Bleiessig ist eine klare, farblose Flüssigkeit von süssem, zusammenziehendem Geschmack, welche rotes Lakmuspapier bläut, aber Phenolphthaleinlösung nicht rötet. Er besitzt das spez. Gewicht 1,235 bis 1,240. Eisenchlorid gibt mit Bleiessig eine rötliche Mischung, aus der sich beim Stehen ein weisser Niederschlag abscheidet, während die Flüssigkeit dunkelrot wird; durch Zusatz von 50 T. Wasser wird der Niederschlag wieder gelöst. Nach Zusatz von Essigsäure wird in Bleiessig durch Kaliumferrocyanidlösung ein rein weisser Niederschlag hervorgerufen, wenn das Präparat kein Kupfer oder Eisen enthält.

Bleiwasser, Aqua Plumbi, mischt man aus 1 T. Bleiessig und 49 T. Wasser. Es darf etwas trübe sein und muss vor der Abgabe umgeschüttelt werden.

Manganacetat, Manganum aceticum, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in blassrötlichen, monoklinen Tafeln, die in 3 T. Wasser löslich sind. Die verdünnte wässrige Lösung prüft man nach Zusatz von Essigsäure mit Schwefelwasserstoff auf Metalle und nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Chlorwasser mit Rhodankalium auf Eisen.

Ferriacetat, normales Eisenoxydacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$, kann durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der äquivalenten Menge Essigsäure als Lösung erhalten werden, die durch Verdunsten in eine leicht zersetzliche, braune, syrupförmige Masse verwandelt werden kann.

Ferrisubacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$, ist im Liquor Ferri subacetici enthalten. Durch Verdunsten desselben bei 70° nicht übersteigender Temperatur lässt sich daraus das **Ferrum aceticum siccum** als braune, amorphe, in Wasser lösliche Masse erhalten. Lässt man verdünnte Lösungen von Ferrisubacetat an der Luft stehen, oder erhitzt man dieselben zum Kochen, so scheiden sich basische Ferriacetate unbekannter Zusammensetzung ab, eine Reaktion, die zur Trennung von Mangan und Eisen Anwendung findet.

Ferrisubacetatlösung, Liquor Ferri subacetici, erhält man, wenn man das durch Eintragen einer Mischung von 5 T. Eisenchloridlösung mit 25 T. Wasser in eine Mischung von 5 T. Ammoniakflüssigkeit und 100 T. Wasser erhaltene Eisenhydroxyd gut auswäscht, abtropfen lässt, presst, und dann an einem kühlen Ort in 4 T. verdünnter Essigsäure löst. Die Lösung ist dann auf das spez. Gewicht 1,087–1,091 zu bringen und enthält dann 5% Eisen oder etwa 17% Ferrisubacetat.

Kupferacetat, Cuprum aceticum, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, erhält man, wenn man 1 T. Grünspan mit 5 T. Wasser und 1 T. verdünnter Essigsäure zum Kochen erhitzt und soviel verdünnte Essigsäure zufügt, bis Lösung erfolgt ist. Die filtrierte Flüssigkeit lässt man krystallisieren. Die Mutterlauge liefert, nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure eingedampft, weitere Krystalle. Kupferacetat bildet dunkelgrüne, an der Luft verwitternde Krystalle, welche in 14 T. Wasser, nach Zusatz von etwas Essigsäure auch in Weingeist, löslich sind. In Ammoniakflüssigkeit und in Ammoniumcarbonatlösung muss es völlig löslich sein, die mit Schwefelwasserstoff entkupferte verdünnt salzsaure Lösung muss ohne Rückstand verdampfen (Zn) und die essigsäure Lösung darf mit Chlorbaryum keine Sulfatreaktion liefern.

Basische Kupferacetate sind die durch Einwirkung von Essig auf Kupfer hergestellten Grünspane, von denen der *blaue Grünspan* im wesentlichen aus einfach basischem Kupferacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$ neben wenig halb- und zweifach basischem Kupferacetat besteht. Der Hauptbestandteil des *grünen Grünspans* ist halbbasisch Kupferacetat, $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 6\text{H}_2\text{O}$ mit wenig zweifachbasischem Kupferacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + 2\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Grünspan, Aerugo, bildet feste, schwer zerreibliche, brod- oder kugelförmige grüne oder bläulichgrüne Massen, die in Wasser nur teilweise, in verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit fast vollständig zu einer grünen bezüglich blauen Flüssigkeit löslich sind. In einer Mischung gleicher Teile verdünnter Schwefelsäure und Wasser sollen beim Erwärmen mindestens 97% löslich sein, die Lösung soll beim Uebersättigen mit Ammoniak nicht trübe werden.

Schweinfurter Grün, eine Doppelverbindung mit essigsäurem und metarsenigsäurem Kupfer, meist der Formel $\left(\begin{matrix} \text{CH}_3\text{COO} \\ (\text{AsO}_2)_3 \end{matrix}\right) \text{Cu}_2$ entsprechend, ist ein krystallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches, giftiges Pulver. Man stellt es dar durch Kochen von gemahlenem Grünspan mit Arsenigsäureanhydrid und Essig, oder durch Kochen von Kupferarsenit mit Essig. Es löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe. Die mit Salpetersäure annähernd neutralisierte Lösung bildet, mit Silbernitratlösung unterschichtet, die gelbe Zone von Silberarsenit.

Mercuroacetat, Mercurius aceticus, CH_3COOHg , entsteht beim Eingiessen von Mercuronitratlösung in kalte wässrige Natriumacetatlösung. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit wenig kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet. Es bildet perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, beim Erhitzen völlig flüchtige Krystallschuppen. Mit dem gleichen Gewicht Kochsalz und 10 T. Wasser verrieben, soll das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht oder nur wenig dunkel gefärbt werden (Mercurisalz).

Silberacetat, CH_3COOAg , bildet aus essigsäurehaltigem heissem Wasser krystallisiert, dünne glänzende Nadeln, die etwa 1:100 in Wasser löslich sind.

Halogensubstituierte Essigsäuren und deren Abkömmlinge.

In den Fettsäuren lässt sich Wasserstoff im Kern substituieren durch Halogen. Die Reaktion gelingt mit Chlor im Sonnenlicht und wird durch kleine Zusätze von Jod, Schwefel oder Phosphor beschleunigt; mit Brom geht sie ebenfalls im Sonnenlicht von statten, und wird durch Zusätze von Schwefel oder Phosphor beschleunigt. Die Jodderivate erhält man durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf die Fettsäuren oder von Jodkalium auf die Bromfettsäuren. Noch leichter als die Säuren unterliegen die Säurechloride, Bromide und Anhydride der Substitution. Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die Säuren bei Gegenwart von Phosphor liefern die Säuren, die am α -Kohlen-

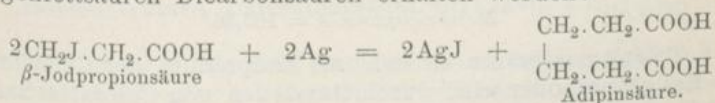
stoffatom Wasserstoff besitzen, ein α -Monohalogenderivat, Trialkyl-essigsäuren reagieren nicht.

Ferner entstehen halogensubstituierte Fettsäuren durch Addition von Halogenwasserstoff oder von Halogen an ungesättigte Säuren und durch Ersatz des Hydroxyls in Alkoholsäuren durch Halogen, eine Reaktion, die mittels Halogenwasserstoff und mittels Halogenphosphor durchführbar ist. Endlich entstehen sie durch Oxydation halogensubstituierter Alkohole und Aldehyde.

Durch Einführung von Halogen wird die Säure, wie die Bestimmung der Dissoziationskonstante K ergibt, viel stärker. Die verstärkende Wirkung nimmt von Jod zu Brom zu Chlor wesentlich zu, durch Eintritt mehrerer Chloratome wird der saure Charakter erheblich gesteigert. Jod in α -Stellung steigert stärker als in β -Stellung. Diese Verhältnisse möge folgende Tabelle illustrieren:

| | | | |
|------------------------------------|--|-------|---------|
| Essigsäure | $\text{CH}_3\text{.COOH}$ | $K =$ | 0,0018 |
| Monochloressigsäure | $\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$ | " = | 0,155 |
| Monobromessigsäure | $\text{CH}_2\text{Br.COOH}$ | " = | 0,138 |
| Monojodessigsäure | $\text{CH}_2\text{J.COOH}$ | " = | 0,075 |
| Dichloressigsäure | $\text{CHCl}_2\text{.COOH}$ | " = | 5,14 |
| Trichloressigsäure | $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ | " = | 121 |
| Propionsäure | $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.COOH}$ | " = | 0,00134 |
| β -Jodpropionsäure | $\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{.COOH}$ | " = | 0,0090 |

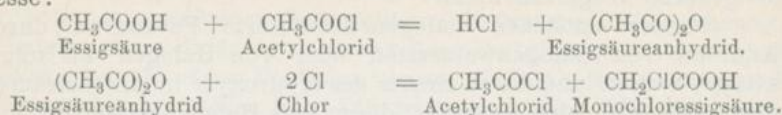
Durch naszierenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren zurückverwandelt. Durch Kochen mit Wasser, Alkalilauge oder Alkalicarbonatlösung wird bei den α -Halogenfettsäuren das Halogen durch Hydroxyl ersetzt, bei den β -Derivaten Halogenwasserstoff abgespalten unter Bildung ungesättigter Säuren, die γ -Derivate liefern zunächst γ -Oxysäuren, welche aber unter Austritt von einem Molekül Wasser aus der Hydroxyl- und Carboxylgruppe in innere Anhydride, sog. *Laktone*, übergehen. Ammoniak erzeugt Amidofettsäuren, Cyankalium bildet Cyanfettsäuren. Durch Erhitzen mit Silber sind aus einigen Monohalogenfettsäuren Dicarbonsäuren erhalten worden:



Monochloressigsäure, CH_2ClCOOH .

Monochloressigsäure kann man durch direktes Chlorieren von Essigsäure in der Siedehitze erhalten, indem man trocknes Chlor im Sonnenlicht, eventuell unter Zusatz von etwas Jod oder Schwefel einleitet. Bequemer chloriert man ein Gemisch von

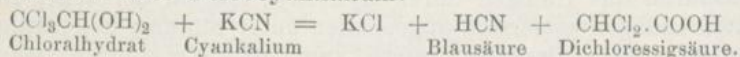
Essigsäure und Acetylchlorid. Dabei verlaufen folgende Prozesse:



Das bei letzterer Reaktion gebildete Acetylchlorid tritt dann von neuem mit Essigsäure in Wechselwirkung. Schliesslich wird, wenn durch das Chlorieren der Retorteninhalt sein Gewicht etwa um die Hälfte vermehrt hat, die entstandene Monochloressigsäure herausfraktioniert. Sie kann aus Benzol oder Eisessig umkrySTALLISIERT werden.

Monochloressigsäure, Acidum monochloraceticum, bildet farblose, leicht zerfliessliche rhombische Tafeln oder eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche in der Kälte fast geruchlos, erwärmt von erstickendem, zu Tränen reizendem Geruch ist. Monochloressigsäure ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmilzt bei etwa 62°, siedet bei 185–187° und ist ohne Rückstand flüchtig. Die wässrige Lösung der Krystalle entwickelt, mit einigen Stückchen Zink erwärmt, den Geruch nach Essigsäure. 10 cc der wässrigen Lösung (1 = 10) dürfen auf Zusatz von 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ Norm.-Silberlösung nur schwach opalisierend getrübt werden (Salzsäure).

Dichloressigsäure CHCl_2COOH , ist flüssig und siedet bei 190–191°. Man erhält sie durch weiteres Chlorieren von Monochloressigsäure oder durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium oder Ferrocyankalium:



Wendet man statt Chloralhydrat Chloralalkoholat an, so entsteht der bei 158° siedende *Dichloressigsäureäthylester*.

Trichloressigsäure, CCl_3COOH .

Molekulargewicht = 163,36.

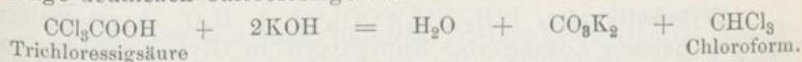
Trichloressigsäure entsteht als Endprodukt der Chlorierung von Essigsäure oder wird durch Oxydation von Chloral erhalten. 100 T. Chloralhydrat werden geschmolzen, bei 58° setzt man dann 40 T. rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt, bis bei 68° die Einwirkung beginnt. Man lässt der Reaktion dann 20–25 Minuten ohne weiteres Erhitzen freien Lauf, um dieselbe schliesslich durch Erhitzen zu vollenden.



Das Reaktionsprodukt wird sodann fraktioniert. Bis 123° geht Salpetersäure über, dann folgt bis 190° wenig Salpetersäure und Trichloressigsäure. Ueber 190° destilliert die Trichloressigsäure, die in der gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrt.

Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum, bildet farblose, leicht zerfliessliche, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruch und stark saurer Reaktion, welche sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen. Trichloressigsäure schmilzt gegen 55° und siedet gegen 195°. Sie ist ohne Rückstand flüchtig.

Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge deutlichen Chloroformgeruch:



Wird die wässrige Lösung von 1 gr der Säure in 9 cc Wasser durch Zusatz von 2 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Norm. Silberlösung mehr als schwach opalisierend getrübt, so ist freie Salzsäure vorhanden.

Zum Neutralisieren von 1 gr zuvor getrockneter Trichloressigsäure sollen nicht mehr als 6,1 cc Normalkalilauge erforderlich sein. Nach der Gleichung:



erfordert 1 gr Trichloressigsäure 6,12 cc Normalkali. Das D. A. B. verlangt mithin eine 99,6%ige Säure.

Monobromessigsäure, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{COOH}$, schmilzt bei 50–51° und siedet bei 208°.

Dibromessigsäure, $\text{CHBr}_2.\text{COOH}$, schmilzt bei 45–50° und siedet bei 232–234°

Tribromessigsäure, $\text{CBr}_3.\text{COOH}$, schmilzt bei 135° und siedet bei 246° unter Zersetzung.

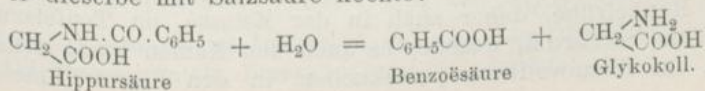
Monojodessigsäure, $\text{CH}_2\text{J}.\text{COOH}$, schmilzt bei 84°.

Dijodessigsäure, $\text{CHJ}_2.\text{COOH}$, schmilzt bei 110°.

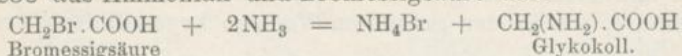
Trijodessigsäure, $\text{CJ}_3.\text{COOH}$, schmilzt bei 150°.

Amidoessigsäure, Aminoäthansäure, Glykokoll, $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Glykokoll wurde 1820 von *Braconnot* bei der Spaltung von Leim mit kochender verdünnter Schwefelsäure erhalten. Wegen dieser Bildungsweise und seines süssen Geschmacks erhielt es den Namen *Leimsüss*, *Glykokoll*. Als Spaltungsprodukt des Benzoylglykokolls, der Hippursäure, erhielt es 1846 *Dessaigues*, als er dieselbe mit Salzsäure kochte:



Strecker lehrte es 1848 als Spaltungsstück der in der Galle vorkommenden Glykocholsäure kennen. *Perkin* und *Duppa* stellten es 1858 aus Ammoniak und Bromessigsäure dar:

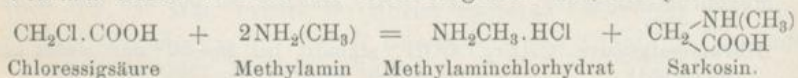


Glykokoll bildet farblose, luftbeständige rhombische Säulen, die süß schmecken, sich in 4 T. kaltem Wasser lösen und bei 233—236° unter Zersetzung schmelzen. Es vermag als Säure und als Base zu fungieren. $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{HCl} \\ \text{COOH} \end{array}$, *salzsaures Glykokoll*, krystallisiert in langen Prismen.

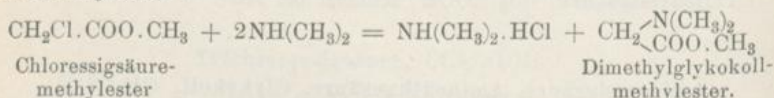
Glykokollkupfer, $[\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}]_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus der heißen Lösung von Kupferoxyd in Glykokolllösung in dunkelblauen Nadeln.

Glykokollquecksilber, $(\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO})_2\text{Hg}$, entsteht durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Glykokolllösung und ist in 1%iger Lösung arzneilich verwendet worden.

Methylglykokoll, Methylamidoessigsäure, Sarkosin, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{NH}.\text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$, gewann *Liebig* 1847 als Zersetzungsprodukt des in der Fleischbrühe enthaltenen Kreatins beim Kochen mit Barytwasser. Bei der gleichen Operation entsteht es aus Koffein und Theobromin. *Volhard* stellte es 1862 aus Chloressigsäure und Methylamin dar:



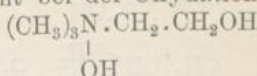
Dimethylglykokoll, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ entsteht in Form seines mit Betaïn isomeren Methylesters aus Dimethylamin und Chloressigsäuremethylester:



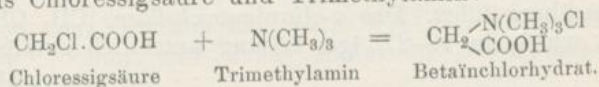
Dieser Ester lagert sich beim Erhitzen in Betaïn um, welches seinerseits beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt grösstenteils wieder in den Ester zurückverwandelt wird.

Trimethylglykokoll, Betaïn, Lycin, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$, findet sich in der Runkelrübe, daher auch in der Melasse, im Teufelszwirn, *Lycium barbarum*, weshalb es auch den Namen Lycin erhalten hat, im Baumwollsaamenpresskuchen, in den Flores Cinae und

vielen anderen Pflanzenteilen vor. Es entsteht bei der Oxydation des *Cholins*, des *Trimethylamidoäthylalkohols*,

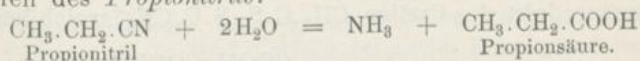


sowie bei dem Methylieren des Glykokolls. Das Chorhydrat entsteht aus Chloressigsäure und Trimethylamin:

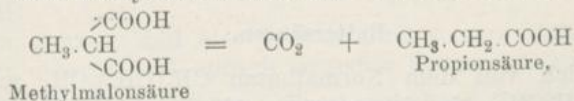


Propionsäure, Propansäure, Methylessigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Propionsäure entsteht durch Oxydation des normalen Propylalkohols und des Propylaldehyds mit Chromsäure, sowie beim Verseifen des *Propionitrils*:



Sie bildet sich ferner durch Kohlensäureabspaltung beim Erhitzen von Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure:



Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche, bei 141° siedende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,9985 bei 14° besitzt und in der Kälte zu einer bei -22° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

Die Monohalogensubstitutionsprodukte der Propionsäure sind in zwei isomeren Formen, als α - und β -Derivate bekannt. Die α -Verbindungen enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. α -Brompropionsäure konnte daher durch ihr Cinchoninsalz in die optisch aktiven Komponenten gespalten werden.

α -Chlorpropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH}$, siedet bei 186° .

α -Brompropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$, „ „ 205° und schmilzt bei $24,5^\circ$.

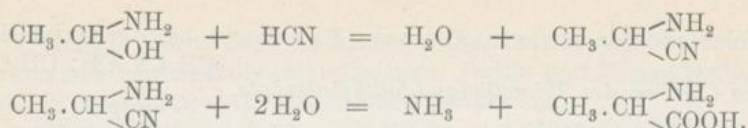
α -Jodpropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{COOH}$, ist ein dickes Oel.

β -Chlorpropionsäure, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, schmilzt bei $41,5^\circ$ und siedet bei $203-204^\circ$.

β -Brompropionsäure, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, schmilzt bei $61,5^\circ$.

β -Jodpropionsäure, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, „ „ 82° .

α -Amidopropionsäure, Alanin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$, entsteht aus α -Chlorpropionsäure und Ammoniak, analog dem Glykokoll, oder aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure:



Durch salpetrige Säure wird das α -Alanin in Aethylidenmilchsäure übergeführt. Das α -Alaninquecksilber, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COO}]_2\text{Hg}$, wurde in 1—2%iger Lösung arzneilich empfohlen.

In naher Beziehung zum α -Alanin stehen des Serin, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
 $\text{CH} \cdot \text{NH}_2$
 $\searrow \text{COOH}$
 welches aus dem Seidenleim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, und das Cystein, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{SH} \end{array}$, das Reduktionsprodukt, des Cystins, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{S} \end{array} \cdot \text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \cdot \text{CH}_3$, welches letzteres sich bei Cystinurie im Harn findet.

Buttersäuren.

Da sich von dem Normalbutan $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ und dem Isobutan $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ je ein primärer Alkohol ableitet, sind auch zwei isomere Buttersäuren bekannt.

Normale Buttersäure, Butansäure, Gährungsbuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$, findet sich im freien Zustand und als Glycerid in der Butter, als Hexylester im ätherischen Oel von *Heracleum giganteum*, als Oktylester in dem von *Pastinaca sativa*. Freie Buttersäure findet sich ferner im Schweiß und der Muskelflüssigkeit. Buttersäure entsteht bei der Gährung des Zuckers und der Stärke unter dem Einfluss der anärobiontischen Bakterien *Granulobacter saccharobutylicum* und *Gr. lactobutyricum Beijerinck*, sowie aus Glycerin unter dem Einfluss des *Bacillus boeopricus Emmerling*. Buttersäure ist eine dickflüssige ranzig riechende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit. Ihr Calciumsalz ist in der Wärme weniger löslich, die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erhitzen.

Isobuttersäure, Dimethylessigsäure, Methylpropansäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$, findet sich im Johannisbrot, *Cerantonia siliqua*, in der Arnikawurzel, als Aethylester im Crotonöl, als Isobutylester im Römischen Chamillenöl, als Oktylester im Oel von *Pastinaca sativa*. Sie riecht weniger unangenehm, als die normale Buttersäure und mischt sich nicht mit Wasser. Sie entsteht bei der

Oxydation des primären Isobutylalkohols und durch Verseifen des *Isopropylcyanids*, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CN}$.

Valeriansäuren.

Von dem Normalpentan, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, leitet sich nur ein primärer Alkohol und daher nur eine *Normalvaleriansäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, ab.

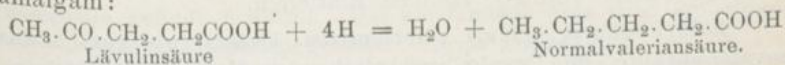
Das Isopentan, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ liefert zwei primäre Alkohole, denen die *Isovaleriansäure*, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und die *Methyläthyllessigsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{*}{\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}} \cdot \text{CH}_3$, entstammen. Da die

Methyläthyllessigsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, vermag sie in drei optisch isomeren Formen zu existieren.

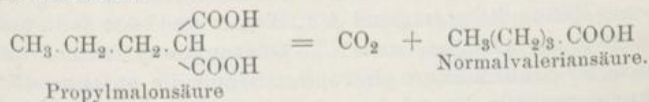
Vom Tetramethylmethan, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$, entstammt ein primärer Alkohol und daher eine Säure, die *Trimethyllessigsäure*, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$.

Im ganzen sind also vier strukturisomere Valeriansäuren, darunter eine in drei optisch isomeren Formen, bekannt.

Normal-Valeriansäure, n-Propyllessigsäure, Pentansäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, findet sich in kleiner Menge im rohen Holzeisig. Sie entsteht durch Reduktion von Lävulinsäurelösung mit Natriumamalgam:



Man erhält sie ferner durch Verseifen von Normalbutylcyanid, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CN}$, und durch Kohlensäureabspaltung aus Propylmalonsäure:



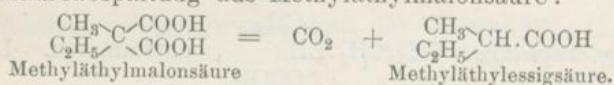
Ornithin ist rechtsdrehende α - δ -Diamidovaleriansäure, $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \text{CH}(\text{NH}_2) \text{COOH}$. Es entsteht neben Harnstoff aus dem *Arginin*, einem Spaltungsprodukt vieler Eiweissstoffe, durch Kochen mit Barytwasser.

Isovaleriansäure, Isopropyllessigsäure, 3-Methylbutansäure, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, findet sich, begleitet von optisch aktiver, rechtsdrehender Methyläthyllessigsäure, teils frei, teils als Ester in der Baldrianwurzel und bildet den Hauptbestandteil der aus Fuselöl

durch Oxydation erhaltenen Baldriansäure. Als Glycerid findet sie sich im Crotonöl. Es ist eine farblose, unangenehm nach Baldrian und faulem Käse riechende, in etwa 30 T. Wasser lösliche Flüssigkeit.

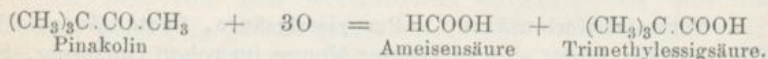
α -Amidoisovaleriansäure, Butalanin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}$, findet sich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen.

Methyläthyllessigsäure, 2-Methylbutansäure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{COOH}$, ist, wie erwähnt, in der rechtsdrehenden Modifikation ein Begleiter der Isovaleriansäure. Als Ester findet sie sich in den Früchten von *Angelica Archangelica*. Die inaktive Form entsteht durch Kohlensäureabspaltung aus Methyläthylmalonsäure:



Ueber das Brucinsalz ist dieselbe in die rechts- und linksdrehende Modifikation zerlegt worden.

Trimethyllessigsäure, Dimethylpropansäure, Pivalinsäure, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{COOH}$, entsteht durch Verseifen des mittels Cyankalium aus tertiärem Butyljodid, $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$ erhaltenen Nitrils oder durch Oxydation des Pinakolins (S. 115) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:

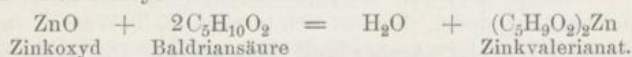


Trimethyllessigsäure bildet farblose, bei 35° schmelzende, in 40 T. Wasser von 20° lösliche Blättchen.

Baldriansäure, *Acidum valerianicum*, besteht, wie gesagt, aus Isovaleriansäure und wenig rechtsdrehender Methyläthyllessigsäure. Man erhält sie entweder durch Destillation aus Baldrianwurzel, oder durch Oxydation von Gährungsamylalkohol.

In einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben bringt man 5 T. zerriebenes Kaliumdichromat und 4 T. Wasser und lässt dann aus einem Tropftrichter ein Gemisch aus 1 T. Gährungsamylalkohol und 4 T. konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Wenn die anfangs stürmische Einwirkung vorüber ist, wird so lange zum Sieden erhitzt, bis der Geruch nach Isoamylaldehyd verschwunden ist. Dann wird mit absteigendem Kühler die Baldriansäure abdestilliert. Das Rohdestillat wird mit Sodalösung neutralisiert. Dabei scheidet der nebenproduktlich entstandene Isovaleriansäureisoamylester ab. Die abgetrennte Natriumvalerianatlösung wird zur Trockne verdampft. 6 T. des trocknen Salzes werden zur Abscheidung der Säure mit einem erkalteten Gemisch aus 5 T. Wasser und 5 T. konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Das Destillat sondert sich beim Stehen in zwei Schichten, deren eine eine

unter zeitweiligem Umrühren bei mässiger Wärme einige Zeit stehen lässt. Das entstandene Zinkvalerianat wird bei höchstens 70° in einem Gemisch aus 2 T. Weingeist und 1 T. Wasser gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier, die Mutterlauge liefert bei vorsichtigem Verdunsten weitere Krystalle:



Zinkvalerianat bildet weisse, perlmutterglänzende, etwas fettig anzufühlende, nach Baldriansäure riechende Krystalle von zusammenziehendem Geschmack. Es löst sich in etwa 90 T. Wasser und in etwa 40 T. Weingeist zu sauer reagierenden Flüssigkeiten. Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen und wird beim Erkalten wieder klar. Das mit Wasser befeuchtete Salz scheidet auf Zusatz von Salzsäure Baldriansäure in öligen Tropfen aus.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung gibt mit Kupferacetat eine Trübung, wenn freie Baldriansäure zugegen ist. Versetzt man verdünnte Eisenchloridlösung mit überschüssiger wässriger Lösung von Zinkvalerianat, so darf die über dem rotbraunen Niederschlag von Ferrivalerianat stehende Flüssigkeit nicht rot gefärbt sein (Acetat). Die ammoniakalische Lösung (1 = 100) ist mit Chlorcalcium auf Oxalsäure und Weinsäure, mit Natriumphosphatlösung auf Magnesiumsalz, mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf Blei zu prüfen und darf, mit überschüssigem Schwefelwasserstoff entzinkt, beim Verdunsten einen feuerbeständigen Rückstand nicht hinterlassen.

Ferrivalerianat, Ferrum valerianicum, ist ein basisches Salz mit etwa 27% Eisenoxydgehalt. Man erhält es durch Fällen einer verdünnten Ammoniakvalerianatlösung mit verdünnter Eisenchloridlösung. Es ist ein rotbraunes, schwach nach Baldrian riechendes und schmeckendes, in Wasser unlösliches amorphes Pulver.

Capronsäure, n-Hexylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, findet sich im Schweiss, im rohen Holzessig, in der Arnikawurzel, als Glycerid in der Butter und im Kokosnussöl. Sie entsteht nebenproduktlich bei der Buttersäuregärung des Zuckers und ist ein Fäulnisprodukt der Eiweisskörper.

Isocapronsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, ist die Muttersubstanz des Leucins.

Leucin, α -Amidoisocapronsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, bildet glänzende, fettig anzufühlende, bei 170° schmelzende Blättchen. Die naturelle Verbindung dreht links, ihr Chlorhydrat rechts. Leucin findet sich im Pankreassaft, im Magensaft, in Wicken- und Kürbiskeimlingen, Hefe, Melasse u. s. w. Es ist ein physiologisch wichtiges charakteristisches Zersetzungsprodukt

der Eiweisskörper und des Leimes bei der Fäulnis und der Einwirkung des Pankreasfermentes, verdünnter Säuren oder Alkalien.

Lysin ist optisch aktive α - ϵ -**Diamidocaprinsäure**, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ und entsteht durch Spaltung von Casein und anderen Eiweissstoffen.

Oenanthylsäure, n-Heptylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, findet sich als Ester im Weinfuselöl, im Reis- und Maisspiritibus und entsteht durch Oxydation des Oenanthols.

Caprylsäure, n-Oktylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, findet sich im Weinfuselöl, als Glycerid in der Ziegen- und Kuhbutter und im Kokosnussöl.

Pelargonsäure, n-Nonylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, findet sich als Ester im Oleum Pelargonii rosei, und im Fuselöl des Melasse-spiritibus. Sie entsteht bei der Oxydation des Methylnonylketons aus Rautenöl.

Caprinsäure, n-Decylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, kommt im Wollfett und im Limburger Käse, als Amylester im Fuselöl, als Glycerid in der Butter und im Kokosnussöl vor.

Laurinsäure, n-Dodecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, ist als Glycerid im Lorbeerfett, den Pichurimbohnen, der Butter, als Cetyl-ester im Walrat enthalten.

Myristinsäure, n-Tetradecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, findet sich in den Muskatnüssen, im Irisöl, als Natriumsalz in der Rinder-galle, als Cetyl-ester im Walrat, als Glycerid in der Muskatbutter, Butter und vielen anderen Fetten.

Palmitinsäure, n-Hexadecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, ist als Glycerid neben Stearinsäure und Oelsäure Hauptbestandteil fast aller tierischen und pflanzlichen Fette, besonders der festen. Namentlich im Palmöl findet sich Palmitinsäure, teils frei, teils als Glycerid, in reichlicher Menge vor. Als Cetyl-ester bildet sie den Hauptbestandteil des Walrat, als Melissylester den des Bienenwachses. Man stellt Palmitinsäure dar durch Verseifen von Walrat, Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisieren der Säure aus heissem Alkohol oder aus Eisessig.

Margarinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$, scheint in Fetten nicht vorzukommen. Man erhält sie aus dem Cetyl-cyanid durch Verseifen. Mit ihr isomer ist die *Daturinsäure*.

Stearinsäure, n-Oktodecylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, findet sich frei im Fett der Kokkelskörner und anderen Fetten, als Glycerid neben den obengenannten Säuren in den meisten tierischen und pflanzlichen Fetten, besonders in den Talgarten. Ein Gemisch.

von Stearin- und Palmitinsäure ist der Hauptbestandteil der *Stearinkerzenmasse*.

Stearinsäure, Acidum stearicum, ist ein Handelspräparat, welches weisse, harte, geruchlose und geschmacklose, auf dem Bruche körnig krystallinische, fettig anzufühlende Massen bildet, die unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Weingeist sind. Stearinsäure schmilzt bei 60–65°. In siedendem Weingeist gelöst und mit Aetznatron neutralisiert, verbleibt nach dem Verdampfen ein Rückstand, welcher an kaltes Petroleumbenzin keine löslichen Bestandteile oder doch nur Spuren derselben abgibt (Paraffin, Talg). Sie hinterlasse beim Verbrennen keinen Rückstand.

Arachinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$, findet sich als Glycerid im Erdnussöl und andern Fetten. Mit ihr identisch scheint die Theobromasäure aus Kakaobutter zu sein.

Behensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$, ist im Behenöl von *Moringia oleifera* als Glycerid enthalten.

Cerotinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, findet sich im freien Zustande im Carnaubawachs und Bienenwachs, als Cerylester im Opiumwachs und chinesischen Wachs, als Cholesterin- und Isocholesterinester im Wollschweiss und Lanolin.

Melissinsäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$, ist als freie Säure im Carnaubawachs und Bienenwachs enthalten.

Seifen und Pflaster.

Die durch Verseifen, d. h. Kochen von Fetten mit Kali- oder Natronlauge, hergestellten Gemische der Kalium- bezüglich Natriumsalze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren heissen Seifen. Die *Kaliseifen* sind weich, sie enthalten das bei der Verseifung gebildete Glycerin und viel Wasser, während *Natronseifen* hart sind. Sie werden aus dem *Seifenleim* durch *Aus-salzen* abgeschieden. Dabei geht das Glycerin in die *Unterlauge*, auf der sich die Natronseife als Kernseife abscheidet. Die Kernseifen enthalten neben dem fettsauren Natrium nur wenig Wasser und kein Glycerin. Künstlich mit Wasser beschwerte Natronseifen heissen *geschliffene Seifen*. Man kann Seifen auch aus den Fettsäuren mit Alkalicarbonat herstellen, die in der S. 83 erörterten Weise aus den Fetten abgeschieden sind.

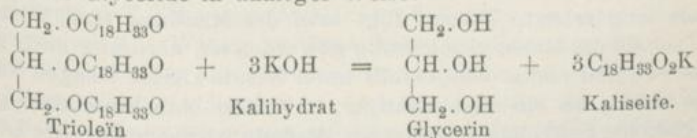
Löst man alkalifreie Seife, z. B. *Sapo medicatus*, zu einer konzentrierten Lösung in Wasser und versetzt die Lösung mit Phenolphthaleinlösung, so bleibt die Flüssigkeit nahezu farblos. Verdünnt man nun die Lösung mit viel Wasser, so tritt, da die höheren Fettsäuren nur sehr schwache Säuren sind, hydrolytische

Spaltung der Seife ein, die Lösung enthält dann Hydroxylion und dieses rötet das Phenolphthalein. Auf dieser, bereits von *Chevreul* zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts beobachteten Hydrolyse der Seife durch Wasser beruht grossenteils die Wirkung der Seife beim Waschen. Es handelt sich also wesentlich um eine Alkalilösung; dabei hat die Anwendung der Seife gegenüber der Verwendung freien Alkalis den Umstand voraus, dass sich bei einer Seifenlösung die Konzentration des vorhandenen Alkalis automatisch regelt. Daneben kommt noch die umhüllende Wirkung auf die Schmutzteile durch die Schaumbildung in Frage.

Fügt man zu einer Seifenlösung die Lösung von Calcium- oder Magnesiumsalzen, so findet eine flockige Ausscheidung von *Calcium-* bezüglich *Magnesiumseifen* statt. Derselbe Vorgang findet statt, wenn man Seife in *hartem Wasser* benutzt. Durch das Ausfallen der Calcium- und Magnesiumseifen wird die Schaumbildung verhindert und gleichzeitig wird das hydrolytisch abgeschiedene Alkali an die Säuren (Schwefelsäure, Kohlensäure) gebunden, die mit dem Calcium und Magnesium gebunden waren.

Die den Seifen entsprechenden Gemische von Bleisalzen heissen Pflaster. Von den Bleipflastern sind die Harz-, Wachs- und Kautschukpflaster zu unterscheiden, die aus Gemischen dieser Stoffe bestehen. Der eigentlichen Pflastermasse werden vielfach noch anorganische Stoffe, tierische oder pflanzliche Stoffe als Heilmittel inkorporiert.

Kaliseife, Sapo kalinus, lässt das D. A. B. aus 20 T. Leinöl bereiten, die im Wasserbade in einer geräumigen Zinn- oder Porzellanschale erwärmt und dann unter Umrühren mit einer Mischung aus 27 T. Kalilauge und 2 T. Weingeist versetzt werden. Die erhaltene Mischung wird bis zur vollständigen Verseifung weiter erwärmt. Dabei reagiert das im Leinöl enthaltene Triolein im Sinne folgender Gleichung, die andern Glyceride in analoger Weise:



Kaliseife ist eine gelbbraunliche, durchsichtige, weiche, schlüpfrige Masse von schwachem, seifenartigem Geruch. In Wasser und Weingeist ist sie löslich. Eine Lösung von 10 gr Kaliseife in 30 cc Weingeist soll nach dem Versetzen mit 0,5 cc Normalsalzsäure klar bleiben (Harzseife, Wasserglas, überfettete Seifen geben Trübungen) und auf weiteren Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung sich nicht rot färben (zu grosser Alkaliüberschuss).

min. 40%
Schleim.

Schmierseife, Sapo kalinus venalis, ist das vom Seifensieder hergestellte Fabrikat, eine gelbbraun oder grünlich gefärbte, durchsichtige, schlüpfrige, in Wasser klar oder fast klar lösliche Masse. Löst man 5 gr Schmierseife in 10 cc heissem Wasser und versetzt die erkaltete Lösung mit dem gleichen Volum Weingeist, so soll die Mischung klar bleiben (unverseiftes Fett) und nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure einen flockigen Niederschlag nicht abscheiden (Stärke, Wasserglas).

min. 40%

Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes löst man 5 gr Schmierseife in 100 cc heissem Wasser. Die Lösung wird in einem Kolben mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade so lange erwärmt, bis die ausgeschiedene Fettsäure klar auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmt. Der erkalteten Flüssigkeit setzt man 50 cc Petroleumbenzin zu, verschliesst das Glas und bewegt es, bis die Lösung der Fettsäuren erfolgt ist. 25 cc dieser Lösung lässt man in einem gewogenen Becherglase bei gelinder Wärme verdunsten und trocknet den Rückstand bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur zum konstanten Gewicht. Das Gewicht des Rückstandes soll mindestens 1 gr betragen.

Seifenspiritus, Spiritus saponatus, ist eine verdünnt alkoholische Lösung von Kaliseife. Zu seiner Bereitung werden 6 T. Olivenöl, 7 T. Kalilauge und 7,5 T. Weingeist in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln bei Seite gestellt, bis die Verseifung vollendet ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist sich klar mischen lässt. Darauf fügt man der Mischung 22,5 T. Weingeist und 17 T. Wasser hinzu und filtriert.

Seifenspiritus ist eine klare, gelbe, alkalisch reagierende, beim Schütteln mit Wasser stark schäumende Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,925—0,935 besitzt.

Medizinische Seife, Sapo medicatus, stellt man folgendermassen her. 120 T. Natronlauge werden im Wasserbade erhitzt, dann nach und nach mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 T. Schweineschmalz und 50 T. Olivenöl versetzt und unter Umrühren eine halbe Stunde lang erhitzt. Darauf fügt man der Mischung 12 T. Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 T. Wasser zu und erhitzt nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis ein durchsichtiger, in Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet ist. Alsdann wird eine filtrierte Lösung von 25 T. Natriumchlorid und 3 T. Soda in 80 T. Wasser zugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat. Die erkaltete, von der Mutterlauge getrennte Seife wird mehrmals mit geringen Mengen Wasser ausgewaschen, dann vorsichtig, aber stark gepresst, in Stücke geschnitten, an einem warmen Orte getrocknet und dann gepulvert. Sie ist weiss, nicht ranzig und in Wasser und Weingeist löslich.

Syrupform ist eine Formaldehyd =
Seifenlösung.

Eine durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 gr medizinischer Seife in 5 cc Weingeist soll, auf Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleïnlösung, nicht gerötet (freies Alkali) und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle). Aehnlich wird vom Seifensieder hergestellt:

Hausseife, *Sapo domesticus*. Sie soll eine möglichst weisse und harte *Talgnatronseife* sein, die sich in heissem Wasser klar oder fast klar, in heissem Weingeist ohne erheblichen Rückstand löst. Die konzentrierte weingeistige Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse, welche die Grundlage des festen *Opodeldoks* bildet. Die in dünne Scheiben zerschnittene Seife soll beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 20% an Gewicht verlieren.

Talgnatronseifen dienen zur Herstellung des *festen Spiritus*.

Oelseife, *Sapo oleaceus*, ist eine ebenfalls fabrikmässig hergestellte weisse und harte *Oelatronseife*, die in heissem Wasser klar, in heissem Weingeist ohne erheblichen Rückstand löslich ist. Die aus 1 T. Oelseife und 20 T. Weingeist in der Wärme bereitete Lösung soll nach dem Erkalten nicht erstarren. Sie soll ebenfalls beim Trocknen bei 100° nicht mehr als 20% an Gewicht verlieren.

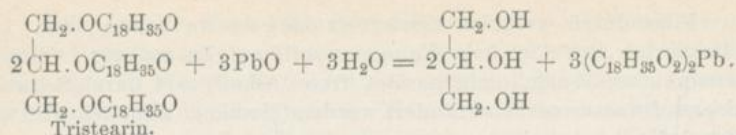
Stearinseife, *Sapo stearinicus*, ist ein Beispiel für eine aus freier Fettsäure und Natriumcarbonat bereitete Seife. In eine im Dampfbade erhitzte Lösung von 56 T. Natriumcarbonat in 300 T. Wasser werden 100 T. geschmolzene Stearinsäure nach und nach eingetragen, worauf die Mischung unter Umrühren eine halbe Stunde erhitzt wird. Nach Hinzufügen von 10 T. Weingeist wird weiter erhitzt, bis sich ein durchsichtiger, in heissem Wasser völlig löslicher Seifenleim gebildet hat. Dann wird die Stearinseife mit der bei der medizinischen Seife angegebenen Salzlösung ausgesalzen und ganz wie diese weiter behandelt.

Stearinseife ist eine weisse Seife, die sich in Wasser und Weingeist klar löst.

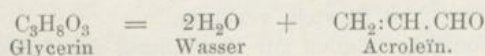
Bleipflaster, *Emplastrum Lithargyri*, stellt man dar, indem man 5 T. Baumöl, 5 T. Schweineschmalz und 5 T. feingepulverte Bleiglätte, die zuvor mit 1 T. Wasser zu einem Brei angerieben ist, unter wiederholtem Wasserzusatz und fortdauerndem Rühren so lange kocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist und das Pflaster die nötige Härte erlangt hat. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Auskneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Wasserbade von Wasser befreit.

Bleipflaster ist gelblichweiss und soll ungelöste Bleiglätte nicht enthalten.

Der Prozess der Bildung des Bleipflasters lässt sich durch folgende Formel ausdrücken, der sich für Tripalmitin, Trioleïn u. s. w. leicht ähnliche an die Seite stellen lassen:



Mutterpflaster, Emplastrum fuscum camphoratum, wird aus 30 T. feingepulverter Mennige und 60 T. Baumöl unter fortwährendem Umrühren gekocht. Man erhitzt *ohne* Wasserzusatz, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Das zur Pflasterbildung nötige Wasser entstammt hierbei zum Teil dem Wasserstoff des Olivenöls und dem von der Mennige abgegebenen Sauerstoff, zum Teil dem Glycerin:

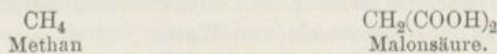


Das Acrolein macht sich daher bei der Herstellung dieses Pflasters durch seinen Geruch bemerkbar. Zum Schluss werden der Mischung 15 T. gelbes Wachs und eine Anreibung von je 1 T. Campher und Olivenöl hinzugefügt. Mutterpflaster ist schwarzbraun, zähe und riecht nach Campher.

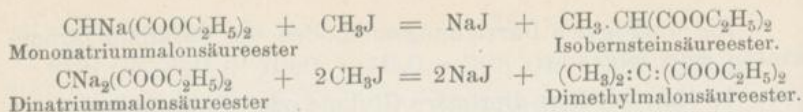
Bleiweisspflaster, Emplastrum Cerussae. 7 T. fein gepulvertes Bleiweiss werden mit 2 T. Olivenöl sorgfältig angerieben und dann mit 12 T. geschmolzenem Bleipflaster gemischt. Das Gemisch wird unter Umrühren und bisweiligem Wasserzusatz gekocht, bis die Pflasterbildung vollendet ist. Bleiweisspflaster ist weiss. Bei seiner Herstellung ist nur das zum Anreiben des Bleiweisses verwendete Olivenöl durch einen ähnlichen Prozess, wie bei der Bleipflasterbildung zu verpflastern, das überschüssige Bleiweiss bleibt dann dem Bleipflaster mechanisch beigemischt.

2. Paraffindicarbonsäuren, Oxalsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

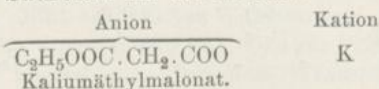
Die Säuren der Oxalsäurereihe besitzen zwei Carboxyle und sind daher *zweibasisch*. Mit Ausnahme der Oxalsäure kann man sie von den Grenzkohlenwasserstoffen ableiten, indem man in denselben zwei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt:



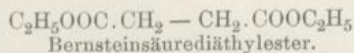
Sie finden sich sowohl in freiem, wie gebundenem Zustande im Tier- und Pflanzenreich und entstehen bei der Oxydation vieler kohlenstoffreicher Verbindungen, z. B. der Fette, der Glieder der Oelsäurereihe u. s. w. mit Salpetersäure.



5. Unterwirft man konzentrierte Lösungen der Estersalze zweibasischer Säuren der Elektrolyse, so geht das Metallion an die Kathode, das Säureion an die Anode:



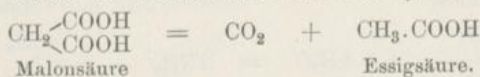
Das Anion ist nicht beständig, spaltet CO_2 ab, und je zwei der verbleibenden Reste vereinigen sich zu dem Ester einer zweibasischen Säure:



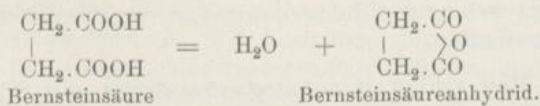
Die Reaktion gestattet also den Aufbau der höheren Homologen der Oxalsäurereihe aus den niederen Gliedern.

6. Ueber die Acetessigestersynthesen zweibasischer Säuren siehe unter Acetessigesters.

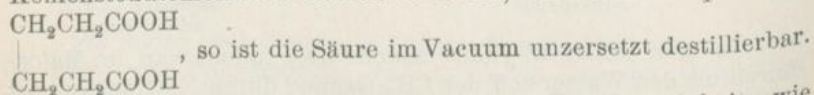
Die Säuren der Oxalsäurereihe sind gut krystallisierte Körper. Beim Erhitzen verhalten sie sich verschieden, je nach der Stellung der Carboxylgruppen zu einander. Die Malonsäure und die Alkylmalonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, spalten Kohlensäure ab und liefern einbasische Fettsäuren. Ihnen schliesst sich die Oxalsäure an, nur dass die bei der Reaktion entstehende Ameisensäure grösstenteils weiter in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt:



Die Aethylenbernsteinsäure, ihre Alkylderivate, sowie die Glutarsäure spalten beim Erhitzen Wasser ab und liefern Anhydride:



Stehen zwischen den mit den Carboxylgruppen verbundenen Kohlenstoffatomen zwei Kohlenstoffatome, wie bei der *Adipinsäure*,



Die Schmelzpunkte zeigen dieselbe Regelmässigkeit, wie die der Glieder der Fettsäurereihe. Bei den Gliedern mit end-

ständigen Carboxylgruppen liegen die Schmelzpunkte derer mit gerader Kohlenstoffatomanzahl höher, als die der Glieder mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl. Bei wachsender Kohlenstoffatomanzahl nähern sich die Schmelzpunkte der geraden und ungeraden Glieder. Ebenso sind Glieder mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl leichter löslich, wie die mit gerader. Die Löslichkeit nimmt ab mit steigender Kohlenstoffatomanzahl.

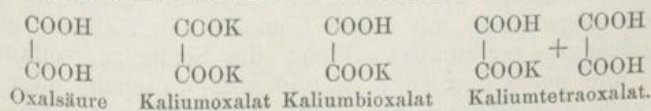
In dem Masse, wie die Carboxylgruppen von einander ab-rücken, werden die Säuren schwächer, die Dissociationskonstante K beträgt nämlich für:

| | |
|----------------|------------|
| Oxalsäure | = ca. 10,0 |
| Malonsäure | = 0,163 |
| Bernsteinsäure | = 0,0065. |

Uebersicht der wichtigsten Glieder der Oxalsäurereihe
und ihrer Schmelzpunkte.

| | | |
|------------------------------|--|----------------|
| Oxalsäure | $(\text{COOH})_2$ | wasserfr. 189° |
| Malonsäure | $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ | 132° |
| Bernsteinsäure | $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ | 185° |
| Isobernsteinsäure | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$ | 130° (zers.) |
| Glutarsäure | $(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ | 97° |
| Brenzweinsäure | $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$ | 112° |
| Aethylmalonsäure | $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ | 111° |
| Dimethylmalonsäure | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$ | 185° |
| Adipinsäure | $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$ | 148° |
| Dimethylbernsteinsäure, para | $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH})_2$ | 192—194° |
| " " " anti | | (120—123°) |
| Pimelinsäure | $(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$ | 105° |
| Isopropylbernsteinsäure | $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \text{COOH} \end{array}$ | 115° |
| Suberinsäure | $(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$ | 140° |
| Azelaänsäure | $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$ | 106° |
| Sebacinsäure | $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$ | 133° |
| Brassyssäure | $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$ | 114° |
| Roccellsäure | $(\text{CH}_2)_{15}(\text{COOH})_2$ | 132° |

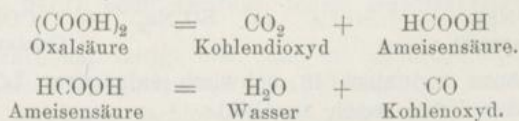
Als zweibasische Säuren bilden die Säuren der Oxalsäurereihe zwei Reihen von Salzen, normale oder neutrale und saure Salze. Ausserdem sind noch übersaure Salze von ihnen bekannt:



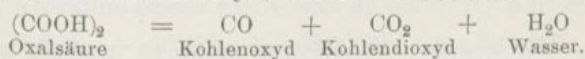
Im kleinen kann man Oxalsäure darstellen durch Oxydation von Zucker mit roher Salpetersäure. 1 T. Zucker wird in einer Porzellanschale mit 8 T. roher Salpetersäure erst gelinde, dann stärker erwärmt, schliesslich zum Kochen erhitzt. Nach vollendeter Reaktion dampft man die Flüssigkeit auf $\frac{1}{6}$ ihres Volumens ein, lässt krystallisieren und reinigt die Oxalsäure durch Umkrystallisieren aus der doppelten Menge heissen Wassers.

Chemisch reine Oxalsäure, etwa zur Titerstellung von Normallösungen, stellt man am besten aus käuflicher Oxalsäure her, indem man diese in zerriebenem Zustande in einer Filtrierpapierhülle im Soxhletschen Apparat mit Aether löst. Die nach dem Abdestillieren des Aethers im Soxhletkölbchen verbleibende Säure wird unter Anwendung der gestörten Krystallisation aus der doppelten Menge heissen Wassers umkrystallisiert.

Oxalsäure krystallisiert in farblosen, giftig wirkenden, monoklinen Säulen von der Zusammensetzung $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern. Bei 100° entsteht wasserfreie Oxalsäure, welche beim vorsichtigen Erhitzen auf $150\text{--}160^\circ$ sublimiert. Bei raschem Erhitzen zerfällt die Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure, letztere grösstenteils weiter in Kohlenoxyd und Wasser:



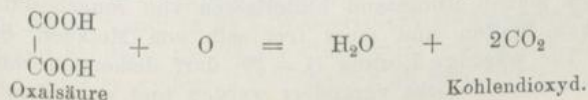
Letztere Reaktion lässt sich leicht realisieren, wenn man die Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure erwärmt. Dann zerfällt sie quantitativ in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser:



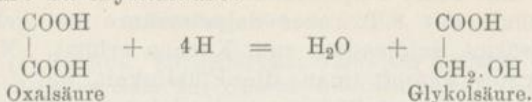
Bei vorsichtigem Erwärmen kann man aus 12 T. konz. Schwefelsäure und 1 T. gepulverter Oxalsäure Krystalle von *wasserfreier Oxalsäure* erhalten.

Oxalsäure löst sich in 9 T. Wasser und $2\frac{1}{2}$ T. Alkohol zu stark sauer reagierenden Flüssigkeiten. In der Hitze ist die Säure sehr leicht in diesen Lösungsmitteln löslich.

Von Kaliumpermanganat oder Braunstein und Schwefelsäure wird Oxalsäure leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Gegen Salpetersäure ist sie ziemlich beständig.



Naszierender Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) reduziert die Oxalsäure zu Glykolsäure:



Im Sonnenlicht zersetzt sich eine wässrige Oxalsäurelösung in Wasser und Kohlendioxyd, bei Ueberschuss von Sauerstoff entsteht Wasserstoffsperoxyd (Richardson).

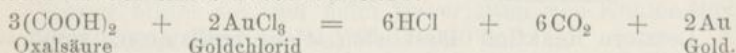
Setzt man eine Lösung von Uranyloxalat dem Sonnenlicht aus, so betrachtet man eine lebhafte Gasentwicklung von CO und CO₂.

Nachweis und Bestimmung. Oxalsäure und Oxalate entwickeln beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

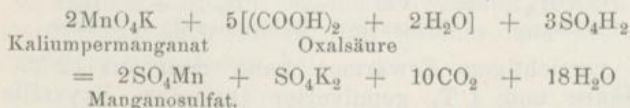
Eine Lösung von Oxalsäure oder einem Oxalat liefert nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Calciumsalzlösungen weisses krystallinisches Calciumoxalat, unlöslich in Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure, löslich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure. Unlösliche Oxalate kocht man mit Natriumcarbonatlösung und prüft das mit Essigsäure übersättigte Filtrat:



Oxalsäure reduziert in schwach salzsaurer Lösung Goldchlorid in der Hitze rasch zu Gold:



Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung von Oxalsäure und Oxalaten in der Hitze rasch entfärbt:



Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure erfolgt durch Fällung als Calciumoxalat, oder durch Titration mit Permanganatlösung.

Oxalsäure, *Acidum oxalicum*, *Oxalii acidum*, besitzt die oben angegebenen Eigenschaften, wird durch die Calciumoxalat- und durch die Permanganatreaktion identifiziert, darf beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassen von feuerbeständigen anorganischen Stoffen und muss frei sein von Metallen, Sulfat und Chlorid. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf dementsprechend durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden und nach dem Ansäuern

mit Salpetersäure dürfen Baryumnitrat- und Silbernitratlösung keine Trübung hervorrufen.

Kaliumoxalat, Dikaliumoxalat, $(\text{COOK})_2 + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Neutralisieren von Oxalsäurelösung mit Kaliumcarbonat bereitet und bildet farblose, bei höherer Temperatur verwitternde, in 3 T. Wasser lösliche rhombische Krystalle.

Saures Kaliumoxalat, Monokaliumoxalat, Kleesalz, Kalium bioxalicum, Kali oxalicum, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, wird erhalten, indem man

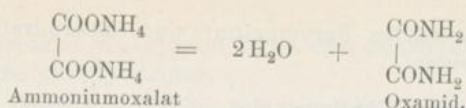
Oxalsäure in heisser wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisiert und dann die gleiche Menge Oxalsäure in der Lösung löst. Kleesalz bildet farblose, luftbeständige, blaues Lakmuspapier stark rötende Krystalle, die in 38 T. Wasser, bei 100° in 14 T. Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung wird mit Weinsäure und mit Chlorcalciumlösung identifiziert. Ein beim Erhitzen des Salzes auf dem Platinblech auftretender Karamelgeruch würde auf eine Verunreinigung mit Weinsäure deuten.

Kaliumtetraoxalat, übersaures oxalsaures Kalium, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$, stellt man dar, indem man Oxalsäurelösung heiss

mit Kaliumcarbonat sättigt und dann die dreifache Menge Oxalsäure in der heissen Flüssigkeit löst. Die Lösung wird heiss filtriert und liefert beim Abkühlen farblose, sauer reagierende trikline Krystalle, welche sich bei 13° in 55,2 T. Wasser lösen. Das Salz findet in der Massanalyse Verwendung. Für diesen Zweck lässt man es durch gestörte Krystallisation als Krystallmehl ausscheiden, das zerrieben über Schwefelsäure getrocknet werden kann, ohne zu verwittern.

Das **Kleesalz, Oxalium**, des Handels, **Sal acetosellae**, ist meist ein Gemisch aus saurem und übersaurem Kaliumoxalat.

Ammoniumoxalat, Ammonium oxalicum, $(\text{COONH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$, findet sich im Guano; es entsteht durch Sättigen von Oxalsäurelösung mit Ammoniak und krystallisiert in farblosen, glänzenden, nadelförmigen, rhombischen Krystallen, welche sich in 24 T. Wasser lösen, beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dann unter vollständiger Zersetzung verflüchtigen. Die Identifizierung geschieht durch die Calciumoxalatreaktion und durch Erwärmen des Salzes mit Natronlauge, die Prüfung auf Reinheit ist wie bei der Oxalsäure auszuführen. Eine Lösung in 24 T. Wasser dient als Reagens auf Calciumsalze. Beim Erhitzen gibt Ammoniumoxalat erst sein Krystallwasser ab, dann spaltet es weitere 2 Mol. Wasser ab und liefert *Oxamid*:



Oxamid ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Mit Wasser auf 200° erhitzt, geht es wieder in Ammoniumoxalat über, mit Phosphorpentoxyd erhitzt,

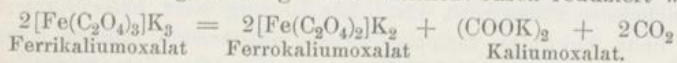
liefert es *Dicyan*, $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$.

Calciumoxalat, Calcarea oxalica, $(\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, fällt aus der essigsäuren Lösung eines Calciumsalzes auf Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniumoxalat aus. Seine analytische Bedeutung ist bereits erwähnt. Es findet sich reichlich im Pflanzenreich und tritt in Harnsedimenten in Form durchsichtiger stark lichtbrechender Quadratoktaëder, sog. *Briefkouwertform*, auf.

Ferrooxalat, $(\text{COO})_2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$, findet sich als Humboldtite oder Oxalite in Braunkohlenlagern.

Ferrokaliniumoxalat, $(\text{FeC}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ein komplexes Salz, bildet gelbe Krystalle, welche sich in feuchtem Zustande leicht oxydieren. Das Salz findet Anwendung als photographischer Entwickler.

Kaliumferrioxalat, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$, ebenfalls ein komplexes Salz, dessen grüne wässrige Lösung im Sonnenlicht rasch reduziert wird:

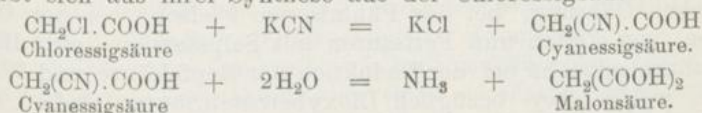


Diese Eigenschaft benutzt man beim Platinlichtdruck. Belichtet man ein mit Ferrikaliniumoxalat imprägniertes Papier durch ein Negativ, so schlägt sich beim Eintauchen in eine Platinlösung das Platin nur an den durch Belichtung zu Ferrosalz reduzierten Stellen nieder.

Ceroxyduloxalat, Cerium oxalicum, $(\text{COO})_6\text{Ce}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, fällt als weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Salzsäure lösliches körniges Krystallpulver aus, wenn man eine Lösung von Ceronitrat mit einer Oxalatlösung versetzt. Nach dem Erhitzen des Salzes mit Natronlauge und Uebersättigen des Filtrates mit Essigsäure scheidet Calciumchlorid Calciumoxalat aus. Ceroxalat löst sich in Salzsäure ohne Aufbrausen (Carbonat), die Lösung ist indifferent gegen Schwefelwasserstoff. Ebenso wird das durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht verändert (Metalle) und liefert mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung keine Fällung (Al). Der durch Glühen des Salzes erhaltene Rückstand von Cerioxyd, CeO_2 , muss 48,4% betragen, in Salzsäure vollkommen löslich sein und darf damit geschütteltem Wasser keine alkalische Reaktion erteilen (Ca).

Malonsäure, Propandisäure, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{COOH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{matrix}$.

Malonsäure findet sich in kleiner Menge in den Zuckerrüben. Sie wurde 1858 von *Dessaignes* bei der Oxydation der Apfelsäure mit Kaliumdichromat erhalten, daher stammt ihr Name, von *malum*, Apfel. Die Konstitution der Malonsäure ergibt sich aus ihrer Synthese aus der Chloressigsäure:

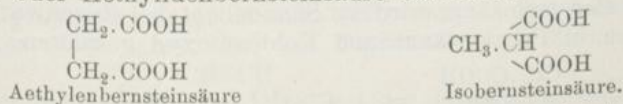


50 T. Chloressigsäure löst man in einer geräumigen Porzellschale in 100 T. Wasser und versetzt unter einem gut ziehenden Abzuge allmählich mit 45 T. Natriumbicarbonat. Die Lösung wird auf 55–60° erwärmt, und wenn die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört hat, mit 40 T. reinem Kaliumcyanid in groben Stücken versetzt. Ohne weiter zu erwärmen rührt man um, bis die bald eintretende, unter stürmischem Aufkochen verlaufende Reaktion vorüber ist. Dann lässt man erkalten, fügt etwa das doppelte Volumen rauchender Salzsäure hinzu, sättigt, ohne zu filtrieren, das Gemisch mittelst eines *weiten* Einleitungsrohres mit Salzsäuregas, giesst die nunmehr Malonsäure enthaltende Lösung von dem aus den Chloriden des Kaliums, Natriums und Ammoniums bestehenden Niederschlage ab, wäscht diesen mit wenig rauchender Salzsäure nach, und dampft im Wasserbade zur Trockne. Der zerriebene Trockenrückstand wird im *Soxhletschen* Apparat mit Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Aethers verbleibt die Malonsäure als dickes Oel, das bald zu blätterigen Krystallen erstarrt.

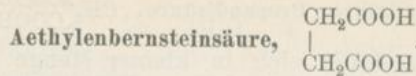
Bernsteinsäuren, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

Molekulargewicht = 118,06.

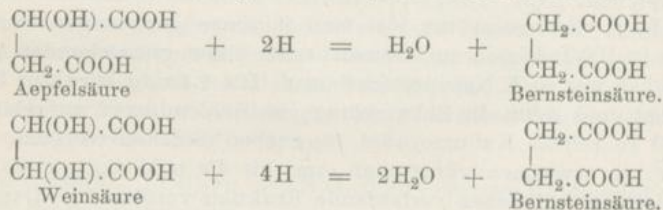
In der Oxalsäurereihe finden wir das Auftreten von Isomeren zuerst bei den Bernsteinsäuren, von denen die gewöhnliche Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure und die Isobernsteinsäure oder Aethyildenbernsteinsäure existieren:



Die Konstitution der beiden Bernsteinsäuren folgt aus ihrer Synthese aus der α - bezüglich β -Jodpropionsäure, die, wie bei der Malonsäuresynthese aus Chloressigsäure, mit Cyankalium in Cyanpropionsäuren umgesetzt werden, welche bei der Verseifung die Bernsteinsäuren liefern.

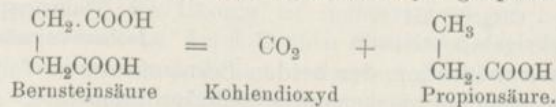


Die Bernsteinsäure kommt als Succinoresinolester im Bernstein vor. Salze derselben finden sich in den verschiedenartigsten pflanzlichen und tierischen Organen. Sie entsteht bei der alkoholischen Gärung, bei der Fäulnis von Fleisch, bei der Oxydation von Fetten und Fettsäuren mit Salpetersäure etc. Bernsteinsäure entsteht bei der Reduktion der Aepfelsäure und Weinsäure, welche Oxy- bezüglich Dioxybernsteinsäuren sind:



Technisch gewinnt man die Bernsteinsäure nebenproduktlich bei der Fabrikation des Bernsteinlackes. Bernsteinabfall wird zu diesem Zweck in kupfernen oder eisernen Retorten erhitzt. Dabei geht rohes Bernsteinöl, etwas Bernsteinsäure und ein wässriges Destillat über, die Hauptmenge der Bernsteinsäure findet sich als Sublimat in dem Retortenhalse, durchtränkt mit Bernsteinöl. In der Retorte verbleibt Bernsteincolophonium oder es fließt in geschmolzenem Zustande aus der Retorte ab. In Terpentinöl mit oder ohne Zusatz von Leinölfirnis gelöst, liefert es den Bernsteinlack. Die rohe Bernsteinsäure wird mit Salpetersäure gekocht, um das anhaftende Bernsteinöl durch Oxydation zu entfernen, die Säure dann aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Bernsteinsäure krystallisiert im monoklinen System, schmilzt bei 185° und siedet bei 235°, wobei sie grösstenteils in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{.CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.CO} \end{array} \text{O}$, zerfällt. Die wässrige Lösung der Bernsteinsäure wird im Sonnenlicht bei Gegenwart von Uransalzen in Propionsäure und Kohlendioxyd gespalten:



Ueber die elektrolytische Darstellung von Aethylen aus Kaliumsuccinat vergl. S. 39. Bernsteinsäure wird in der Massanalyse zur Einstellung alkalischer Massflüssigkeiten angewendet.

Bernsteinsäure, Acidum succinicum, Succini acidum, ist eine nicht völlig von anhaftendem Bernsteinöl befreite Säure. Sie bildet gelbliche säulenförmige oder in Krusten zusammenhängende Krystalle, welche schwach nach Bernsteinöl riechen, bei 180° schmelzen, und, stärker erhitzt, unter Entwicklung zum Husten reizender Dämpfe ohne Abscheidung von Kohle vollständig flüchtig sind. Bernsteinsäure löst sich in 20 T. kaltem und in 2,2 T. siedendem Wasser, in 10 T. Weingeist und 80 T. Aether. In Terpentinöl ist sie unlöslich.

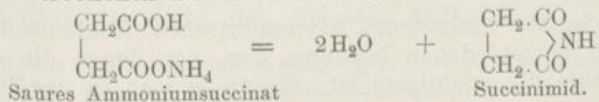
Die wässrige Lösung gibt, mit Ammoniakflüssigkeit neutralisiert, auf Zusatz von Eisenchloridlösung einen reichlichen, zimmetbraunen, in Salzsäure völlig löslichen Niederschlag von *basischem Ferrisuccinat*.

Die wässrige Lösung 1 = 30 ist mit Kaliumacetatlösung auf Weinsäure, mit Baryumnitratlösung auf Schwefelsäure, mit Silbernitratlösung auf Salzsäure, mit Calciumchloridlösung auf Oxalsäure, mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle und durch die Ferrosulfat-Schwefelsäureprobe auf Salpetersäure, die Säure selbst durch Erwärmen mit Natronlauge auf Ammoniak zu prüfen.

Ammoniumsuccinatlösung, Liquor Ammonii succinici, ist eine Lösung von 1 T. Bernsteinsäure in 8 T. Wasser, welche mit (etwa 1 T.) brenzlichem Ammoniumcarbonat neutralisiert ist. Die nach 24stündigem Stehen filtrierte Lösung ist klar, gegen Lakmuspapier neutral, vollkommen flüchtig, bräunlich, später braun werdend, besitzt das spez. Gew. 1,05 bis 1,054 und lässt sich mit der dreifachen Menge Weingeist klar mischen.

Die beiden Ammoniumsalze der Bernsteinsäure, das *normale Ammoniumsuccinat* $(\text{CH}_2\text{COONH}_4)_2$, und das *saure Ammoniumsuccinat* $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COONH}_4 \end{array}$, sind beides leicht lösliche Salze, welche

bei der trockenen Destillation Succinimid liefern:



Succinimid krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, schmilzt bei 126° und siedet bei 288°. Der Wasserstoff der Imidgruppe ist durch Metalle vertretbar, es zeigt also den Charakter einer Säure. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert

Succinimid *Pyrrrol*, $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$, bei der elektrolytischen Reduktion

Pyrrrolidon $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CO} \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$, beim Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung *Pyrrrolidin*, $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \quad \rangle \text{NH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$.

Succinimidquecksilber, $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \right]_2 \text{Hg}$, entsteht, wenn man in einer erwärmten wässrigen Lösung von Succinimid frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd löst. Es bildet feine, seidenglänzende Nadeln, welche in 25 T. Wasser und in 300 T. Weingeist löslich sind.

Monobrombernsteinsäure, $\begin{array}{c} * \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kommt daher in drei optisch verschiedenen Isomeren vor. Die inaktive Monobrombernsteinsäure schmilzt bei 160° und entsteht aus Bromwasserstoff und Fumarsäure; der Methyl ester der *d*-Brombernsteinsäure entsteht aus *l*-Aepfelsäureester und Phosphorpentabromid, die aus *l*-Asparaginsäure erhaltene *l*-Brombernsteinsäure schmilzt unter Zersetzung bei 173° .

Dibrombernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht aus Brom und Fumarsäure. Sie ist schwer löslich und zersetzt sich bei 200 bis 230° in Bromwasserstoff und Brommaleinsäure, während die aus Brom und Maleinsäure entstehende **Isodibrombernsteinsäure**, welche mit der Dibrombernsteinsäure stereoisomer ist, leicht löslich ist und beim Kochen mit Wasser, oder für sich auf 180° erhitzt, in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure zerfällt. Ueber die Isomerie dieser Säuren wird bei der Besprechung der Fumar- und Maleinsäure die Rede sein.

Amidobernsteinsäure, Asparaginsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$, kommt wegen des in ihr enthaltenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in 3 optisch verschiedenen Isomeren vor, von denen die *Linksasparaginsäure* die wichtigste ist. Sie findet sich in der Zuckerrübenmelasse, in den Keimlingen der Kürbissamen, Lupinensamen etc. und entsteht bei der Zersetzung und Verdauung von Eiweisskörpern.

Asparagin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, ist aus dem gleichen

Grunde wie die Asparaginsäure, deren Amid es ist, in inaktiver, rechts- und linksdrehender Modifikation bekannt. Linksasparagin fanden *Vaucquelin* und *Robiquet* 1805 im Spargel, Rechtsasparagin fand *Piutti* 1886 neben vielem Linksasparagin in den Wickenkeimlingen. Asparagin findet sich ausser in den genannten Pflanzen

in dem Süssholz, der Alteewurzel, der Schwarzwurzel, den Runkelrüben, im Kümmel etc. Das +Asparagin schmeckt süß, das -Asparagin ist geschmacklos.

Asparaginquecksilber, $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Hg}$, entsteht beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in Asparaginlösung.

Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure, Methylpropandisäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$, ist in Wasser leichter löslich als Aethylenbernsteinsäure und zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, in Kohlendioxyd und Propionsäure. Vergl. S. 121. Sie entsteht aus α -Halogenpropionsäure durch Verseifen der daraus erhaltenen α -Cyanpropionsäure und aus Natriummalonsäureester und Jodmethyl. Ihr entspricht eine *Isoasparaginsäure*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$, und ein *Isoasparagin*, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2) \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$.

Glutarsäure, normale Brenzweinsäure, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, erhält man durch Verseifen von normalem Propyleneyanid. Sie kommt vor in den Wollwaschwässern. **Glutarimid**, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{CO} \end{array} \text{NH}$, entsteht bei der Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffperoxyd.

d-Glutaminsäure, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2$, findet sich in der Melasse, in Wicken- und Kürbiskeimlingen und entsteht bei der Spaltung der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen geht die Glutaminsäure in Pyroglutaminsäure und weiter in Pyrrol über; ihr Amid, das *Glutamin*, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NH}_2) \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$, findet sich in der Melasse, den Keimlingen der Kürbis- und Wicken-samen, den Knollen von *Stachys tuberosa* u. s. w.

Brenzweinsäure, Methylbernsteinsäure, Methylbutandisäure, $\text{CH}_3 \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht bei der trocknen Destillation der Weinsäure. Sie ist mit Hilfe des Strychninsalzes in die optisch-aktiven Komponenten zerlegt worden und zerfällt im Sonnenlicht unter dem Einfluss von Uransalzen in Kohlensäure und Normalbuttersäure.

Adipinsäure, Hexandisäure, $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, ist zuerst bei der Oxydation der Fette erhalten worden und hat daher den Namen

bekommen. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von β -Jodpropionsäure mit Silber (S. 161). Aus der α -Jodpropionsäure entsteht auf dem

gleichen Wege die Dimethylbernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}.\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}.\text{COOH} \end{array}$, welche

in zwei inaktiven Formen, der bei $192-194^\circ$ schmelzenden Para- und der bei $120-123^\circ$ schmelzenden Antisäure vorkommt. Die Isomerie beruht auf derselben Ursache, wie bei der Dibrombernsteinsäure. Vergl. S. 172.

Pimelinsäure, $(\text{CH}_2)_5(\text{COOH})_2$, entsteht ausser bei der Oxydation der Fette bei der des *Suberons* und bei der Reduktion der Salicylsäure mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung.

Isopropylbernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7.\text{CH}.\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2.\text{COOH} \end{array}$, ist bei der Kalischmelze aus Camphersäure und aus Tanacetogendicarbonsäure erhalten worden.

Suberinsäure, **Oktandisäure**, **Korksäure**, $(\text{CH}_2)_6(\text{COOH})_2$, entsteht bei der Oxydation der Fette und des Korkes mit Salpetersäure. Bei der trocknen Destillation ihres Calciumsalzes entsteht *Suberon*.

Azelaïnsäure, **Lepargylsäure**, **Nonandisäure**, $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$, bildet sich neben Korksäure bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure.

Sebacinsäure, $(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$, **Ipomsäure**, ist bei der Oxydation von Jalapenharz, Walrat und Stearinsäure erhalten und entsteht bei der trocknen Destillation der Oelsäure, sowie beim Erhitzen von Ricinusöl mit überschüssigem Natriumhydroxyd.

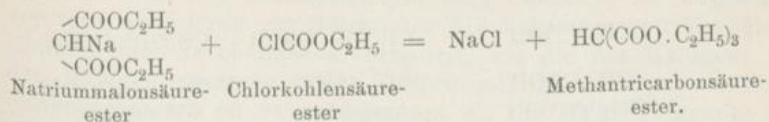
Brassylsäure, $(\text{CH}_2)_{11}(\text{COOH})_2$, ist das Oxydationsprodukt der Behenolsäure und der Erukasäure.

Roccellsäure, kommt in freiem Zustande in *Roccella tinctoria* und *R. fuciformis* vor.

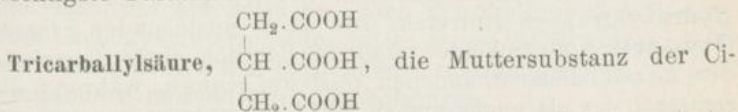
3. Paraffintricarbonsäuren und Paraffinpolycarbonsäuren.

Die Paraffintricarbonsäuren leiten sich von den Paraffinkohlenwasserstoffen dadurch ab, dass in denselben drei Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen ersetzt sind. Sie bilden daher, wie die Phosphorsäure, drei Reihen von Salzen. Man kann eine

Anzahl dieser Säuren, die im freien Zustande leicht unter Kohlensäureabspaltung zerfallen, mit Hülfe von Malonsäureestersynthesen darstellen:

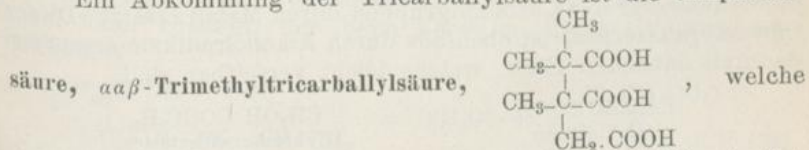


Die wichtigste Paraffintricarbonsäure ist die



Sie kann durch Reduktion von Aconitsäure und Citronensäure erhalten werden und entsteht unter anderem beim Verseifen des aus Allyltribromid, $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2\text{Br}$, durch Einwirkung von Cyankalium erhaltenen Allyltricyanids, $\text{CH}_2(\text{CN}).\text{CH}(\text{CN}).\text{CH}_2(\text{CN})$.

Ein Abkömmling der Tricarallylsäure ist die **Camphoronsäure**,

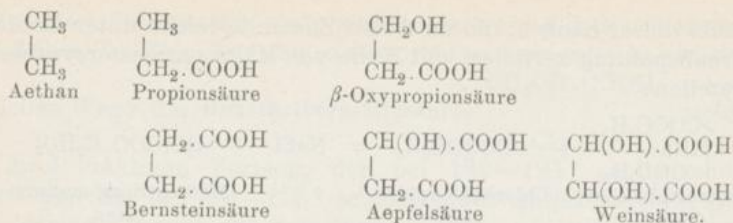


durch Oxydation des Camphers entsteht und bei 135° schmilzt.

Vierbasische und mehrbasische Säuren — sie sind bis zu einer vierzehnbasischen dargestellt — sind in Form ihrer Ester mit Hülfe von Malonsäure- oder Acetessigestersynthesen gewonnen. Die freien Säuren sind vielfach sehr unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig. Naturell kommt keine derselben vor.

4. Alkoholsäuren, Oxysäuren.

Die gesättigten Alkoholsäuren der Fettreihe kann man von den Paraffinkohlenwasserstoffen ableiten, indem man in denselben Wasserstoffatome durch Hydroxyl und durch Carboxyl ersetzt, oder von den Paraffincarbonensäuren, indem man in ihnen Wasserstoff im Kern durch Hydroxyl ersetzt. Deshalb heissen sie *Oxyfettsäuren* oder *Oxysäuren*.



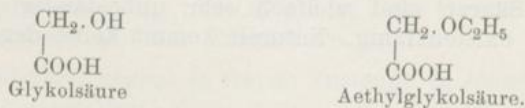
Dabei können sowohl mehrere Carboxyle, als auch mehrere Hydroxylgruppen eintreten. Die dabei entstehenden Klassen von Oxysäuren unterscheidet man hinsichtlich ihrer *Basicität* nach der Anzahl der vorhandenen *Carboxylgruppen*, während die *Gesamtzahl* der als solche und in den Carboxylgruppen vorhandenen *Hydroxylgruppen* das Maass für die *Atomigkeit* oder *Wertigkeit* der Alkoholsäuren bildet. So ist z. B. die β -Oxypropionsäure eine einbasische zweiatomige, die Aepfelsäure eine zweibasische dreiatomige, die Weinsäure eine zweibasische vieratomige Säure u. s. w.

Die Alkoholsäuren tragen gleichzeitig den Charakter von Säuren und von Alkoholen.

Bei der Salzbildung wird, wie bei den Paraffincarbonensäuren, der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch Metall ersetzt. Dieser Carboxylwasserstoff ist ebenfalls durch Alkoholradikale ersetzbar, dadurch entstehen Ester, welche leicht verseifbar sind.



Wird dagegen das Wasserstoffatom des alkoholischen Hydroxyls durch Alkyl ersetzt, so entsteht, wie aus dem Alkohol ein Aether, aus der Alkoholsäure eine Aethersäure, welche ebensowenig wie der Aether verseifbar ist:



Die Oxyfettsäuren sind stärkere Säuren, als die zugehörigen Fettsäuren. Die Entfernung des Hydroxyls vom Carboxyl übt dabei einen ähnlichen Einfluss aus, wie bei den Halogenfettsäuren die des Halogens. Dies zeigen folgende Werte der Dissoziationskonstanten K:

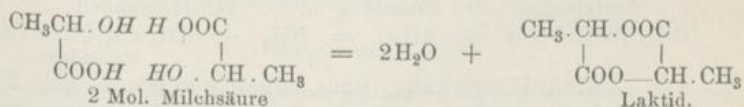
| | | |
|---|---|-------------|
| Essigsäure | CH ₃ · COOH | K = 0,00180 |
| Glykolsäure, Oxyessigsäure | CH ₂ (OH)COOH | 0,0152 |
| Propionsäure | CH ₃ · CH ₂ · COOH | 0,00134 |
| Milchsäure, α -Oxypropionsäure | CH ₃ · CH(OH) · COOH | 0,0138 |
| β -Oxypropionsäure | CH ₂ (OH) · CH ₂ · COOH | 0,00311 |

a. Einbasische, zweiatomige Säuren, $C_nH_{2n} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

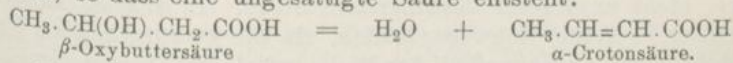
Die Stellung des Hydroxyls zum Carboxyl ist abgesehen von ihrer Beziehung zur Stärke der Alkoholsäuren von ähnlichem Einfluss auf das chemische Verhalten, wie die des Halogens bei den Halogenfettsäuren. Von Einfluss auf den Verlauf von Oxydationsprozessen ist es naturgemäss, ob die Hydroxylgruppe als primäre, sekundäre, oder tertiäre Alkoholgruppe vorhanden ist. Während man die Alkoholsäuren nach der Stellung des Hydroxyls zum Carboxyl unterscheidet in α -, β -, γ -, δ -Oxysäuren, teilt man sie nach der Art der vorhandenen Alkoholgruppen in primäre, sekundäre und tertiäre Alkoholsäuren.

Die Glykolsäure, $CH_2(OH).COOH$, ist eine primäre, und zwar eine α -Oxyfettsäure, die β -Oxybuttersäure, $CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$, ist eine sekundäre, die Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2C(OH)COOH$, eine tertiäre Alkoholsäure.

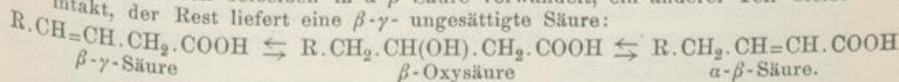
Die α -Oxysäuren geben beim Erhitzen leicht Wasser ab, indem aus zwei Molekülen Säure zwei Moleküle Wasser derart austreten, dass die Hydroxylgruppe des einen Säuremoleküls mit der Carboxylgruppe des andern reagiert, so dass ein zweifacher Ester entsteht, der beim Verseifen die α -Oxysäure zurückbildet:



Die β -Oxysäuren spalten ebenfalls leicht Wasser ab, aber die Reaktion erfolgt in der Weise, dass die alkoholische Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatoms austritt, so dass eine ungesättigte Säure entsteht:

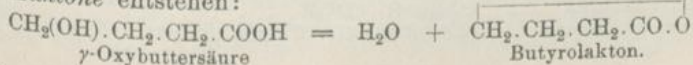


Wird eine β -Oxysäure mit überschüssiger 10%iger Natronlauge gekocht, so wird ein Teil derselben in α - β -Säure verwandelt, ein anderer Teil bleibt intakt, der Rest liefert eine β - γ - ungesättigte Säure:



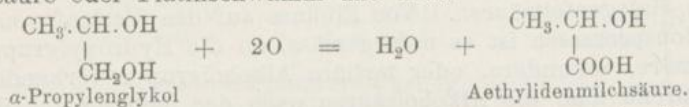
Die Reaktion ist umkehrbar, derselbe Gleichgewichtszustand zwischen den drei Säuren tritt ein, gleichgültig, von welcher Säure man ausgeht.

γ - und δ -Oxysäuren spalten, meist schon, sobald man die Säure aus einem Salze frei macht, Wasser aus dem Hydroxyl und Carboxyl ab, so dass unter Ringschluss innere Anhydride, sog. *Laktone* entstehen:

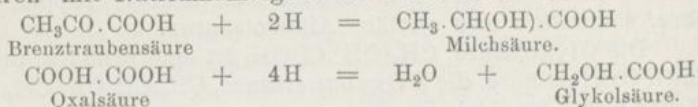


Die wichtigsten Darstellungsmethoden der einbasischen zweiatomigen Säuren sind die folgenden:

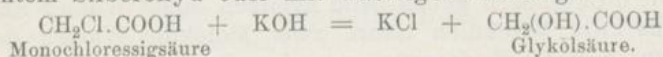
1. Man unterwirft Glykole mit mindestens einer primären Alkoholgruppe der gemässigten Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:



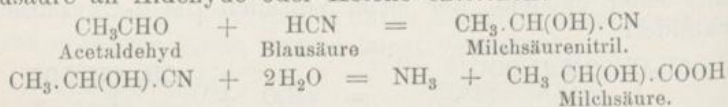
2. Man reduziert Aldehydsäuren, Ketonsäuren oder Dicarbonsäuren mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure:



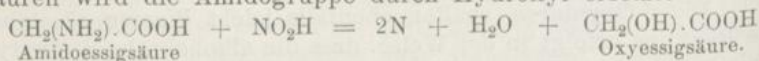
3. Aus den Halogenfettsäuren durch Kochen mit Wasser, feuchtem Silberoxyd oder mit wässriger Kalilauge:



4. Man verseift die Nitrile, welche durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde oder Ketone entstehen:



5. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt:



Die einbasisch zweiatomigen Säuren sind meist krystallisierbare, nicht unzersetzt destillierbare Stoffe. In Wasser sind sie leichter, in Aether schwerer löslich, als die entsprechenden Fettsäuren. Das Anfangsglied der Reihe würde die *Oxyameisensäure* $\text{HO} \cdot \text{COOH}$, sein, die identisch mit der Kohlensäure ist. Tatsächlich leitet sich also das erste Glied von der Essigsäure ab. Die wichtigeren Glieder der Milchsäurereihe und ihre Schmelzpunkte zeigt folgende Tabelle:

| | | |
|---------------------------------------|--|-------------------------|
| Glykolsäure | $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ | schmilzt bei 80° |
| Aethylenmilchsäure | $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | — |
| Aethylidenmilchsäure | $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ | " " 18° |
| α -Oxybuttersäure | $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ | " " 43° |
| α -Oxyisobuttersäure | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ | " " 79° |
| β -Oxybuttersäure | $\text{CH}_3 \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ | — |
| Oxyvaleriansäuren | $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ | — |
| α -Oxyisocaprinsäure | $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ | " " 73° |
| etc. | | |

Glykolsäure, Oxyessigsäure, Aethanolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, findet sich in den Wollwaschwässern, in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea*.

Milchsäuren, Oxypropionsäuren, $\text{C}_2\text{H}_4\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Das Auftreten von Isomeren findet in der Reihe der einbasischen zweiatomigen Säuren bereits bei den Milchsäuren statt. Entsprechend den α - und β -Halogenpropionsäuren kennt man die α - und die β -Oxypropionsäure:

$\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$
 α -Oxypropionsäure,
 Aethylidenmilchsäure.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
 β -Oxypropionsäure,
 Aethylenmilchsäure.

Die Aethylidenmilchsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie tritt daher als

inaktive Milchsäure, gewöhnliche Gärungssäure,
 + Milchsäure, Para- oder Fleischmilchsäure und
 - Milchsäure auf.

Aethylidenmilchsäuren, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Molekulargewicht = 90,06.

Geschichtliches. Sicherlich hat bereits der herdenbesitzende Nomade bemerkt, dass die Milch, welche ihm seine Tiere lieferten, gar bald sich veränderte, wenn man sie sich selbst überliess, dass sie sauer wurde. Es wird also wohl die *Milchsäure* als diejenige Säure anzusprechen sein, welche dem Menschengeschlecht zuerst bekannt geworden ist. Dass es sich dabei um eine andere Säure handelt, als um den Essig, hat freilich erst im Jahre 1780 *Scheele* beobachtet.

Die Zusammensetzung der Milchsäure stellten *Mitscherlich* und *Liebig* 1832 fest. 1847 zeigte *Liebig*, dass die 1808 von *Berzelius* entdeckte Fleischmilchsäure von der Gärungsmilchsäure verschieden ist. 1857 beschrieb *Pasteur* einen für die Milchsäuregärung charakteristischen Organismus. Er wies nach, dass derselbe befähigt sei, in keimfreier Milch Säuerung hervorzurufen und zeigte den Unterschied in der Einwirkung auf zuckerhaltige Nährlösung gegenüber dem Ferment der Alkoholgärung. Eine Reinkultur eines Milchsäuregärung hervorrufenden Fermentes hat aber erst 1877 *Lister* als *Bacterium lactis* beschrieben. Vermutlich mit diesem identisch ist *Hueppesters Bacillus acidi lactici*. Ausser diesem isolierte *Hueppe* noch vier andere Milchsäurebildner, darunter auch den *Micrococcus prodigiosus*. Jetzt kennen wir noch eine ganze Anzahl Milchsäure produzierender Bakterien, die alle anzuführen hier nicht am Orte ist.

Die gewöhnliche Gärungsmilchsäure ist die optisch inaktive Form. Im Jahre 1889 fanden *Nencki* und *Sieber* einen anaeroben Spaltpilz, welcher in zuckerhaltigen Nährböden reichliche Mengen Rechts-Milchsäure erzeugte und deshalb von ihnen als *Micrococcus acidi paralactici* bezeichnet wurde. Im

folgenden Jahre fand *Schardinger* den *Bacillus acidi laevolactici*, der Dextrose, Saccharose, Laktose und Glycerin unter Bildung von Links-Milchsäure vergährt. Im ganzen scheinen Links-Milchsäurebildner seltener in der Natur zu sein als die Erreger der + und 0 Milchsäuregährung. Die Fähigkeit, — Milchsäure zu bilden, kommt namentlich auch einigen pathogenen Spaltpilzen zu, so dass man bisweilen aus der entstandenen Milchsäure bestimmen kann, welche Art vorliegt. So erzeugt, wie *Blachstein* fand, *Bacterium coli commune* auf pepton- und glykosehaltigen Nährböden + Milchsäure, während der *Bacillus typhi abdominalis* unter den gleichen Bedingungen — Milchsäure bildet. Hierbei ist indessen zu beachten, dass die Art der entstandenen Milchsäure von den Ernährungsbedingungen abhängig ist. Als *Péré* bei dem eben erwähnten Versuche das Pepton durch Ammoniaksalze ersetzte, lieferten beide Bakterien, *Bac. typhi abdominalis* und *Bacterium coli commune*, aus Glykose die linksdrehende Milchsäure.

Vorkommen. Die Gährungsmilchsäure ist meist inaktiv, waltet ein aktive Milchsäure erzeugender Erreger vor, so kann natürlich auch aktive Gährungsmilchsäure entstehen. Sie findet sich als Spaltungsprodukt von Zucker, Inosit, Stärke und anderen Stoffen im Magensaft, in der Milch, im Sauerkraut, den saueren Gurken und anderen eingemachten Früchten, im Opium, in der Lohbrühe, im Sauerwasser der Stärkefabriken, im Wein, hier auch zum Teil aus Aepfelsäure durch Kohlensäureabspaltung entstanden.

Die gewöhnliche, inaktive oder Gährungsmilchsäure wird technisch durch die Milchsäuregährung von invertiertem Rohrzucker oder Stärkezucker dargestellt. Die Zuckerlösungen werden mit Malzanzug als Nährlösung versetzt und dann mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien in mässig warmen Räumen der Gährung überlassen. Da die Milchsäure ein energisches Bakteriengift ist, würde, sobald die Konzentration der entstandenen Milchsäure eine gewisse Grenze überschreitet, Abtötung des Gährungserregers erfolgen. Man setzt daher Zinkoxyd (oder Calciumcarbonat) hinzu, um die entstehende Milchsäure zu binden. Die Gleichungen



drücken den chemischen Vorgang, welcher bei der Milchsäuregährung stattfindet, nicht exakt aus. Es findet dabei eine reichliche Gasentwicklung statt, auch produzieren die verschiedenen Arten der Milchsäurebakterien verschiedene Mengen Säure. Die Gährung ist beendet, wenn die anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von Zinklaktat verwandelt hat. Man löst das Zinklaktat durch Erhitzen zum Sieden, filtriert, engt die Lösung ein und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene Zinklaktat durch Umkrystallisieren. Um nun aus dem so gewonnenen Zinklaktat die freie Milchsäure zu erhalten, löst man es in heissem Wasser, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelzink abfiltrierte Milchsäurelösung auf dem Wasserbade

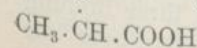
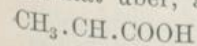
zum dünnen Syrup ein und nimmt denselben mit Aether auf. Dabei bleibt der Zersetzung entgangenes Zinklaktat ungelöst, auch Mannit würde ungelöst bleiben, er entsteht aber nicht, wenn man mit Reinkulturen von Milchsäurebakterien arbeitet. Von der ätherischen Milchsäurelösung wird dann der Aether abdestilliert und die zurückbleibende Säure auf dem Wasserbade bis zum spez. Gewicht 1,21—1,22 konzentriert.

Milchsäure kann fernerhin durch Alkalisplaltung von Invertzucker dargestellt werden. Dazu werden 500 gr Rohrzucker, 250 gr Wasser, 10 cc Schwefelsäure (3 T. SO_4H_2 , 4 T. H_2O) drei Stunden lang auf 50°C . erhitzt, die Mischung dann erkalten gelassen und derselben hierauf unter Abkühlung 400 cc Natronlange (1 : 1) in Portionen von 50 cc zugesetzt. Die Flüssigkeit wird alsdann auf 60 bis 70°C . so lange erwärmt, bis sie *Fehlingsche* Kupferlösung nicht mehr reduziert, hierauf abgekühlt und schliesslich mit der zur Neutralisation des angewendeten Aetznatrons erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (3 T. SO_4H_2 , 4 T. H_2O) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen einiger Glaubersalzkrystalle beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfats, um dann nach 12- bis 24stündigem Stehen den Rest durch Alkohol von 93% zu fällen. Das Filtrat wird hierauf in zwei Hälften geteilt, die eine in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisiert, heiss filtriert und dann die zweite Hälfte sogleich zugefügt. Nach 36 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklaktat gesammelt und dann, wie oben erörtert ist, weiter auf Milchsäure verarbeitet.

Die Milchsäure des Handels ist eine syrupdicke, konzentrierte Lösung der Säure. Durch wiederholte Fraktionierung im Vacuum lässt sich daraus die wasserfreie Milchsäure als farblose, hygroskopische Krystallmasse isolieren, welche bei 18° schmilzt und unter 12 mm Druck bei 119 — 120° siedet. Unter gewöhnlichem Druck lässt sich die Milchsäure nicht unzersetzt destillieren. Mit Wasserdämpfen gehen erhebliche Mengen über, mit überhitztem Wasserdampf lässt sich Milchsäure ziemlich leicht quantitativ überdestillieren.

Milchsäure spaltet bereits beim Aufbewahren über Schwefelsäure, vollständiger bei 130 — 140° , Wasser ab, und geht dabei in Dilaktylsäure, Milchsäureanhydrid und zuletzt in Laktid über.

Das Calciumlaktat geht beim Erhitzen auf 180° in Calciumdilaktat über, aus dem mittels Oxalsäure die freie Dilaktylsäure,



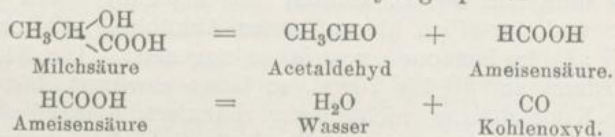
gewonnen wurde. Milchsäureanhydrid, Laktylomilch-

säure, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$, ist wenig untersucht. Laktid,

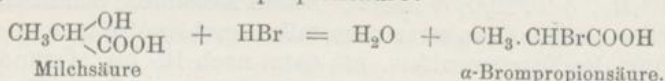
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}$
 $\text{O} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$, stellt man am besten durch Erhitzen von Milch-

säure im Vacuum dar. Es krystallisiert aus Chloroform in rhombischen Tafeln, welche bei 125° schmelzen und bei 255° siedend.

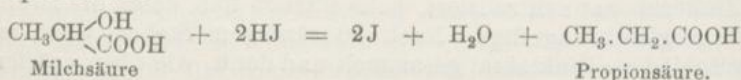
Mässig verdünnte Schwefelsäure spaltet die Milchsäure beim Erhitzen auf $120\text{--}130^\circ$ in Acetaldehyd und Ameisensäure, bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure wird die Ameisensäure weiter in Wasser und Kohlenoxyd gespalten.



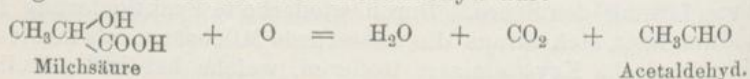
Erhitzt man Milchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so entsteht α -Brompropionsäure:



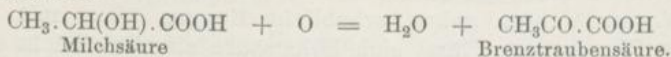
Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert die Milchsäure zu Propionsäure:



Beim Erhitzen von Milchsäure mit Kaliumpermanganatlösung tritt der Geruch von Acetaldehyd auf:



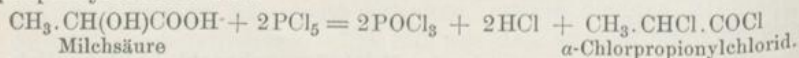
Bei gemässiger Oxydation mit Permanganat entsteht Brenztraubensäure:



Durch Chromsäure wird die Milchsäure zu Ameisensäure und Essigsäure oxydiert:



Phosphorpentachlorid wandelt die Milchsäure in α -Chlorpropionylchlorid um:



Die Strukturformel der Milchsäure folgt aus ihrer Bildung bei der Oxydation des Glykols sowie aus ihrer Synthese aus

Acetaldehyd und Blausäure. Dass hierbei die inaktive Verbindung entsteht, kommt daher, dass bei der Addition der Blausäure an Acetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$,

die Chancen für die Bildung von $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ gleich sind, weshalb gleiche

Mengen der beiden Stoffe entstehen, die bei der Verseifung dann gleiche Mengen d- und l-Milchsäure liefern, deren Aktivität gegenseitig aufgehoben erscheint.

Derartige ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Stoffe, die aber inaktiv sind, weil sie gleiche Mengen der rechts- und linksdrehenden Modifikation enthalten, heissen *racemische* Verbindungen. Sie sind in ihre optischen Komponenten spaltbar. Die Milchsäure ist mit Hilfe des Strychninsalzes gespalten worden. Aus der Lösung des Strychninlaktates krystallisiert beim Verdunsten das Strychninsalz der linksdrehenden Säure zuerst heraus, weil es weniger löslich ist. Zur Spaltung der d+1-Milchsäure lässt sich auch das Zinkammoniumlaktat, $[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$ verwenden. Impft man in dessen Lösung Krystalle von d-Zinkammoniumlaktat, so krystallisiert dieses, impft man das l-Laktat ein, so erhält man Krystalle von l-Laktat.

Kultiviert man in einer Lösung von inaktivem Ammoniumlaktat *Penicillium glaucum*, so zersetzt der Schimmelpilz das l-Laktat, so dass das Rechtslaktat übrig bleibt.

Rechtsmilchsäure, Fleischmilchsäure, Paramilchsäure, findet sich in der Fleischflüssigkeit, entsteht durch Spaltung der inaktiven Milchsäure und wird aus Traubenzuckerlösung durch den *Micrococcus acidii paralactici* gebildet.

Linksmilchsäure entsteht, ausser durch Spaltung der inaktiven Säure, durch die Lebenstätigkeit des *Bacillus acidii laevolactici* auf Traubenzuckerlösung.

Die beiden optisch aktiven Milchsäuren bilden Zinksalze mit 2 Mol. Krystallwasser, während das Zinksalz der inaktiven Säure mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Erkennung. Zur Kennzeichnung der Milchsäure kann man ihre äusseren Eigenschaften, die Farb- und Geruchlosigkeit und ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether heranziehen. Die Säure liefert ferner unter dem Mikroskop charakteristisch gestaltete Krystalle des Calcium- und Zinksalzes. Ausserdem dienen zu ihrer Erkennung:

1. Die Jodoformreaktion.
2. Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehydgeruch.
3. 10 cc 4% Phenollösung, mit 20 cc Wasser und einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, färben sich auf Zusatz einer verdünnten, essigsauer gemachten Milchsäurelösung zeisigrün. (Reaktion von *Uffelmann*.)
4. 100 cc Wasser, zwei Tropfen konzentrierte Eisenchloridlösung und zwei Tropfen Salzsäure liefern mit der Aetherausschüttelung der angesäuerten, auf Milchsäure zu prüfenden Flüssigkeit eine starke Gelbfärbung.

Die quantitative Bestimmung der freien Milchsäure kann durch Titration erfolgen; dabei muss, wegen des etwaigen Gehaltes an Dilaktylsäure oder Laktid, mit einem Ueberschuss Normalalkali am Rückflusskühler gekocht und dann der Alkaliüberschuss zurücktitriert werden.

Milchsäure, Acidum lacticum, Lactis acidum, ist eine klare, farblose, oder doch nur schwach gelbliche, geruchlose, syrupdicke, rein sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Weingeist und Aether mischbar ist. Das spez. Gewicht der officinellen Milchsäure beträgt 1,21—1,22, entsprechend annähernd 75% Gehalt. Milchsäure verkohlt bei starker Hitze und verbrennt mit leuchtender Flamme. Sie wird durch die Entwicklung von Aldehydgeruch beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung identifiziert.

Beim gelinden Erwärmen soll Milchsäure nicht nach *Fettsäuren* (Buttersäure) riechen. In einem zuvor mit Schwefelsäure gespülten Glase über einen gleichen Raumteil Schwefelsäure geschichtet, soll Milchsäure diese innerhalb 15 Minuten nicht färben — Zucker. Die mit Wasser 1 = 10 verdünnte Milchsäure ist mit Schwefelwasserstoffwasser auf Metalle, mit Baryumnitrat-, Silbernitrat- und Ammoniumoxalatlösung auf Schwefelsäure, Salzsäure und Calciumsalze, mit überschüssigem Kalkwasser auf Weinsäure und durch Erhitzen dieser Probe auf Citronensäure zu prüfen. 2 cc Aether sollen beim Zutropfen von 1 cc Milchsäure weder vorübergehend noch dauernd getrübt werden: Mannit. 0,5 gr Milchsäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Die Laktate der Alkalimetalle und des Ammoniums sind amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, aus der alkoholischen Lösung durch Aether fällbare Salze.

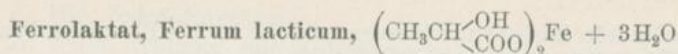
Calciumlaktat, $\left(\text{CH}_3\text{CH}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COO} \end{array}\right)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wenn man bei der Milchsäuregärung die entstehende Milchsäure mit Calciumcarbonat abstumpft. Es bildet blumenkohlähnliche, aus

feinen Nadeln bestehende Massen, welche in 9,5 T. kaltem Wasser, leichter in der Wärme, löslich sind.

Magnesiumlaktat, Magnesium lacticum, $(\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{smallmatrix})_2 \text{Mg} + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man, wenn man 2 T. Milchsäure mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade erhitzt, mit (etwa 1 T.) Magnesiumcarbonat neutralisiert, filtriert und zur Krystallisation abdampft.

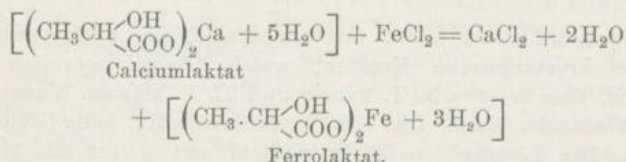
Magnesiumlaktat bildet farblose säulenförmige Krystalle oder weissliche krystallinische Krusten, welche kaum merklich bitter schmecken, sich in etwa 30 T. kaltem und 3,5 T. heissem Wasser, nicht aber in Weingeist lösen. Das Salz ist luftbeständig, beim Glühen verkohlt es. Die Lösung 1 = 50 ist neutral und liefert mit Natriumphosphat- und Ammoniumcarbonatlösung die Magnesiumammoniumphosphatreaktion. Sie ist mit Ammoniumcarbonat auf Calciumsalz, mit Bleiacetat auf fremde organische Säuren, mit Schwefelwasserstoffwasser in neutraler und ammoniakalischer Lösung auf Metalle zu prüfen. Beim völligen Veraschen hinterlässt Magnesiumlaktat 15–16% Magnesiumoxyd.

Zinklaktat, Zincum lacticum, $(\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{smallmatrix})_2 \text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wie S. 180 erörtert, bei der Fabrikation der Milchsäure durch Gärung, wenn man die entstehende Säure durch Zinkoxyd sättigt. Das Salz wird durch Umkrystallisieren gereinigt, es zeichnet sich unter den Laktaten durch seine Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet weisse glänzende, nadelförmige Krystalle, weisse Krystallkrusten oder ein weisses Pulver von säuerlich zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaktion. Zinklaktat ist in 60 T. kaltem und 6 T. heissem Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. Bei 100° verliert das Salz sein Krystallwasser und verkohlt bei stärkerer Erhitzung unter Ausstossung brauner, eigentümlich rauchartig riechender Dämpfe. Durch Schwefelsäure darf das Salz nicht geschwärzt werden (Zucker und andere fremde organische Stoffe). Die Lösung von 0,5 gr des Salzes in 5 cc Wasser und 5 cc Ammoniakflüssigkeit muss klar sein (Ca, Mg); Zusatz von 2–3 Tropfen Schwefelwasserstoffwasser darf keine braune oder schwärzliche Färbung in derselben hervorrufen (Cu, Pb). Die wässrige Lösung 1 = 100 ist mit Baryumnitrat-, Silbernitrat- und Bleiacetatlösung auf Sulfate, Chloride und fremde organische Säuren zu prüfen. Der durch Ammoniumcarbonatlösung erzeugte rein weisse Niederschlag von Zinkcarbonat sei im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren Flüssigkeit löslich, welche auf Zusatz von wenig Natriumphosphatlösung nicht getrübt wird (Magnesiumsalz).



Molekulargewicht = 288,16.

100 T. reines Calciumlaktat löst man in 400 T. siedendem Wasser, fügt 181,8 T. frisch bereiteter Eisenchlorürlösung vom spez. Gewicht 1,226—1,23 hinzu und stellt die Mischung an einen kühlen Ort.



Die in der Eisenchlorürlösung vorhandene freie Salzsäure macht etwas Milchsäure frei, wodurch die Krystallisation des Ferrolaktates begünstigt wird. Findet keine Vermehrung der ausgeschiedenen Krystallkrusten statt, so zerreibt man die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zur Entfernung von anhaftendem Chlorcacium mit Weingeist, saugt ab, wiederholt diese Operationen und trocknet schliesslich das Ferrolaktat bei einer Temperatur unterhalb 50°. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von Alkohol weitere Ausbeute.

Ferrolaktat bildet grünlichweisse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder ein krystallinisches Pulver von eigentümlichem, aber nicht scharf ausgeprägtem Geruch. Es löst sich bei fortgesetztem Schütteln in einer verschlossenen Flasche mit grünlichgelber Farbe langsam in etwa 40 T. kaltem Wasser, in 12 T. siedendem Wasser, kaum in Weingeist. Die sauer reagierende wässrige Lösung liefert mit Kaliumferricyanidlösung eine starke Ferrosalzreaktion, mit Kaliumferrocyanidlösung eine schwache Ferrisalzreaktion. Ferrolaktat verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches.

Die wässrige Lösung 1=50 ist mit Bleiacetat auf fremde organische Säuren (Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure), sowie auf Salz- und Schwefelsäure zu prüfen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure würde sie durch Schwefelwasserstoffwasser bei grösserem Gehalt an Ferrisalz mehr als weisslich opalisierend getrübt werden, der sich jedoch schon durch die Farbe und die Ferrocyankaliumreaktion bemerkbar machen würde. Die salpetersauer gemachte Lösung ist mit Baryumnitrat- und Silbernitratlösung auf Schwefelsäure und Salzsäure zu prüfen. Kocht man 30 cc der Lösung nach Zusatz von 3 cc verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang, fügt dann überschüssige Natronlauge hinzu und filtriert, so würde bei Gegenwart von Zucker

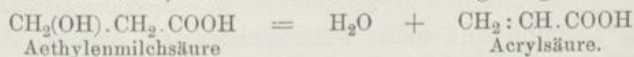
oder Gummi das Filtrat beim Erhitzen mit Fehlingscher Kupferatratlösung einen roten Niederschlag von Kupferoxydul liefern. Dieselben Verunreinigungen würden beim Zerreiben des Präparates mit Schwefelsäure eine Gasentwicklung oder beim halbstündigen Stehen der Mischung eine Braunfärbung hervorrufen.

Wird 1 gr Ferrolaktat in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure durchfeuchtet, diese in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand gegläht, bis alle Kohle verbrannt ist, so sollen nicht weniger als 0,27 gr Eisenoxyd hinterbleiben, welches an Wasser nichts abgibt und rotes Lakmuspapier nicht bläut.

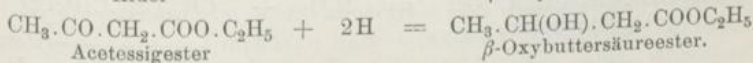
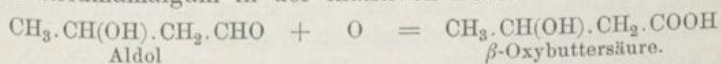
Zur massanalytischen Bestimmung des Eisengehaltes würde man etwa ein halbes Gramm Ferrolaktat, genau gewogen, in 10 cc Salzsäure lösen, mit Kaliumchlorat oxydieren, das überschüssige Chlor durch Erwärmen völlig verjagen, dann 1 gr Jodkalium zufügen und das freigemachte Jod nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäß mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Natriumthiosulfat titrieren.

Silberlaktat, Aktol, Argentum lacticum, $\text{CH}_3\text{-CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COOAg} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Kochen von Silbercarbonat mit verdünnter Milchsäure und bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich in 15 T. Wasser, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen.

Aethylenmilchsäure, Hydracrylsäure, 3-Propanolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$, entsteht aus β -Jodpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd und durch Oxydation von Trimethylenglykol. Ihr Zinksalz krystallisiert mit 4 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure spaltet die Hydracrylsäure 1 Mol. Wasser ab und geht in Acrylsäure über, eine Reaktion, die ihr den Namen eingetragen hat.



Von den Oxybuttersäuren ist die β -Oxybuttersäure, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ physiologisch wichtig. Sie entsteht durch Oxydation von Aldol oder durch Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam in der inaktiven Form:



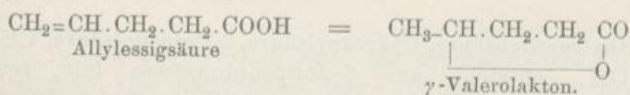
Mit Hilfe des Chininsalzes ist daraus die 1- β -Oxybuttersäure abgespalten worden, welche auch im diabetischen Harn vorkommt.

Zum Nachweis der β -Oxybuttersäure dampft man 200–500 cc des zur Beseitigung des Traubenzuckers zuvor mit Hefe vergohrenen Harnes zum dicken Syrup ein, extrahiert mit Alkohol, verdunstet den Auszug und destilliert den Rückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung. Dabei geht die durch Wasserabspaltung aus der β -Oxybuttersäure entstandene *Crotonsäure* über, welche entweder direkt oder nach dem Ausschütteln des Destillates mit Aether und freiwilligem Verdunstenlassen des letzteren in Form farbloser Blättchen erhalten wird, welche sich durch ihren Geruch und den bei 72° liegenden Schmelzpunkt charakterisieren lassen.

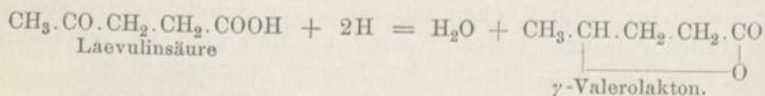
α -Oxyisocaproensäure, Leucinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, ist aus Leucin und salpetriger Säure dargestellt worden.

α -Oxymyristinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}(\text{OH})\text{COOH}$, welche bei 15° schmilzt, α -Oxypalmitinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{30}(\text{OH})\text{COOH}$, vom Schmelzpunkt 82° und α -Oxystearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH})\text{COOH}$, vom Schmelzpunkt 85° , sind aus den entsprechenden α -Bromfettsäuren erhalten.

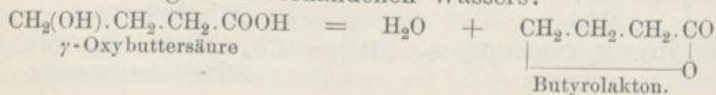
γ - und δ -Oxysäuren sind in freiem Zustande meist nicht bekannt, weil sie sofort unter Wasserabspaltung in Laktone übergehen, wohl aber kennt man ihre Salze, Ester und Amide. Die Laktone sind beständig gegenüber der Einwirkung von Natriumcarbonatlösung, sie werden aber durch Aetzalkalien in die Salze der γ - bez. δ -Oxysäuren verwandelt. Laktone entstehen aus ungesättigten Säuren, welche die Doppelbindung an der $\beta\gamma$ oder $\gamma\delta$ Stelle haben, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt:



Ferner erhält man sie durch Reduktion von γ -Ketocarbonsäuren:



Die Laktone sind meist Flüssigkeiten; in Wasser, Alkohol und Aether sind sie leicht löslich, sie besitzen neutrale Reaktion, einen schwach aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillierbar. Beim Kochen mit Wasser gehen sie teilweise in die entsprechende Oxysäure über, es tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen Lakton und Säure ein, der unter anderem abhängig ist von der Menge des vorhandenen Wassers:

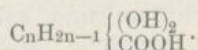


Mit Ammoniak vermögen die Laktone ohne Wasseraustritt zu Amiden von Oxysäuren zu addieren, viele addieren auch Bromwasserstoff und bilden damit Bromfettsäuren.

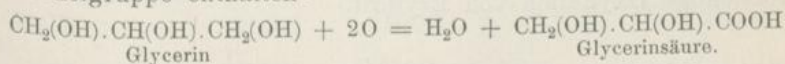
Einige wichtigere Laktone sind:

| | | |
|-----------------|---|-----------------------------|
| Butyrolakton, | $\overbrace{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$, | siedet bei 202° |
| γ-Valerolakton, | $\overbrace{\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$, | " " 206° |
| δ-Valerolakton, | $\overbrace{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$, | " " 230° |
| Isocaprolakton, | $\overbrace{(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}}$, | " " 207° u. schmilzt b. 7°. |

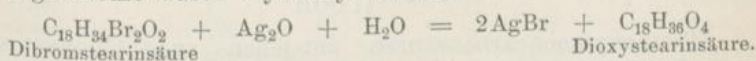
Einbasische, dreiatomige Säuren, Dioxy monocarbonsäuren,



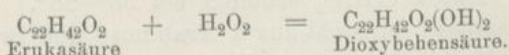
Die Dioxy monocarbonsäuren kann man von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe ableiten, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Carboxyl und zwei durch Hydroxyl ersetzt, oder von den Monocarbonsäuren, indem man zwei Wasserstoffatome derselben durch Hydroxyl substituiert. Sie stehen zu den Glycerinen in einer ähnlichen Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glykolen. Sie entstehen durch vorsichtige Oxydation dreiatomiger Alkohole, welche mindestens *eine* primäre Alkoholgruppe enthalten:



Man erhält sie ferner, indem man in Dibromfettsäuren die Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt:



Endlich werden sie bei der Oxydation ungesättigter Säuren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung gebildet, welche so wirkt, als ob sich Wasserstoffsperoxyd addiert:



* Glycerinsäure, Dioxypropionsäure, Propandiolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, entsteht durch vorsichtige Oxydation von Glycerin. 200 gr Glycerin, 200 cc Wasser und 100 gr Mennige erhitzt man in einer geräumigen Porzellanschale im Wasserbad und lässt unter beständigem Umrühren Salpetersäure tropfenweise zufließen, bis alle Mennige entfärbt ist. Dann filtriert man durch ein Warmfilter, wäscht mit heissem Wasser nach, konzentriert das Filtrat auf dem Dampfbade und zerlegt das Bleisalz mit Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,53) in geringem Ueberschuss. Das Filtrat

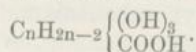
von Bleisulfat wird durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser von überschüssiger Schwefelsäure befreit und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet.

Glycerinsäure ist eine in Wasser, Weingeist und Aceton (in dem Glycerin nicht löslich ist) lösliche syrupöse Flüssigkeit, die optisch inaktiv ist. Das Ammoniumsalz liefert mit *Penicillium glaucum* linksdrehende Glycerinsäure, das Calciumsalz mit *Bacillus ethaceticus* dagegen die rechtsdrehende Glycerinsäure.

Glycidsäure, $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$, isomer mit Brenztraubensäure,

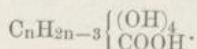
entsteht aus β -Chlormilchsäure und kaltem alkoholischem Kali. Es ist eine farblose, bewegliche, leicht flüchtige Flüssigkeit, welche stechend riecht und sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Mit Wasser erwärmt, geht sie in Glycerinsäure über.

Einbasische, vieratomige Säuren, Trioxymonocarbonsäuren,



Erythroglucinsäure, Erythronsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, bildet zerfliessliche, krystallinische Massen, erhalten durch vorsichtige Oxydation von Erythrit.

Einbasische, fünfatomige Säuren, Tetraoxymonocarbonsäuren,



Tetraoxymonocarbonsäuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder mit verdünnter Schwefelsäure.

1-Arabonsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{COOH}$, entsteht aus 1-Arabinose. Ihr Lakton $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ schmilzt bei 95—98°.

d-Arabonsäure entsteht aus d-Arabinose und Bromwasser.

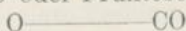
1-Ribonsäure wird durch Umlagerung der 1-Arabonsäure durch Erhitzen mit wässrigem Pyridin erhalten.

1-Xylonsäure, ist das Oxydationsprodukt der 1-Xylose mit Brom. Durch Umlagerung mit Pyridin liefert sie d-Lyxonsäure, deren Lakton bei 113° schmilzt.

Apionsäure, Tetraoxyisovaleriansäure, $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, entsteht durch Oxydation von Apiose.

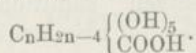
Rhamnonsäure, aus Rhamnose und Bromwasser, lagert sich mit Pyridin in Isorhamnonsäure um.

Saccharinsäure, $C_5H_7(OH)_4COOH$, entsteht durch Einwirkung von Kalkmilch auf Glukose oder Fruktose. Sie geht leicht in ihr

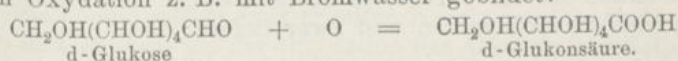


Lakton **Saccharin**, $CH_2(OH).CH.CH(OH).C(OH).CH_3$, welches bitter schmeckt und bei 160° schmilzt, über. Bei der Behandlung des Milchzuckers mit Kalk entstehen **Isosaccharin** und **Metasaccharin**, welche bei 95° bez. 141° schmelzen. Sie sind nicht mit dem süßen Saccharin zu verwechseln.

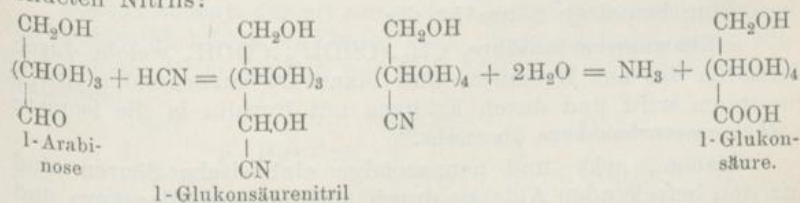
Einbasische, sechsatomige Säuren, Pentaoxymonocarbonsäuren,



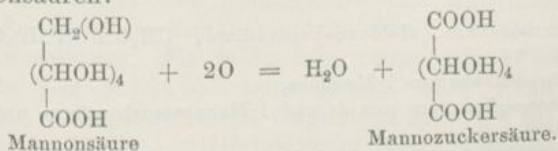
Die Pentaoxycarbonsäuren stehen in naher Beziehung zu den Zuckerarten. Sie werden aus den betreffenden Zuckerarten durch Oxydation z. B. mit Bromwasser gebildet:



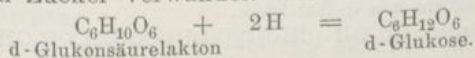
Ferner entstehen sie aus den Aldopentosen: Arabinose, Rhamnose, durch Addition von Blausäure und Verseifen des gebildeten Nitrils:



Durch Oxydation liefern die Pentaoxycarbonsäuren Tetraoxydicarbonsäuren:



Durch Wasserabspaltung gehen die Pentaoxycarbonsäuren leicht in Laktone über, welche durch Reduktion mit Natriumamalgam in Zucker verwandelt werden können:

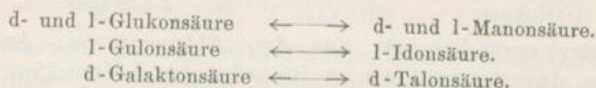


Die Reaktion ist von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen.

Die wichtigeren Pentoxycarbonsäuren und ihre Beziehungen zu den Zuckerarten und den sechsatomigen Alkoholen ergibt folgende Uebersicht:

| Pentoxycarbonsäure: | Aldose: | Hexit: |
|---------------------|-----------|------------|
| Mannonsäure | Mannose | Mannit |
| Glukonsäure | Glukose | } Sorbit |
| Gulonsäure | Gulose | |
| Idonsäure | Idose | Idit |
| Galaktonsäure | Galaktose | } Dulcitol |
| Talonsäure | Talose | |

Diese Säuren besitzen sämtlich die gleiche Formel $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$, sie sind also strukturidentisch und stereoisomer. Mit Ausnahme der Talonsäure existieren sie in optisch verschiedenen Isomeren. Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf $130-150^\circ$ erleiden diese Säuren eine teilweise Umlagerung. Die Reaktion ist umkehrbar, es entsteht daher stets ein Gemisch der beiden Stereoisomeren und zwar liefern:



Eine homologe Säure ist die

α -Rhamnosecarbonsäure, $\text{CH}_2(\text{CHOH})_5\text{COOH}$, welche durch Verseifen des aus Rhamnose und Blausäure entstehenden Nitrils gewonnen wird und durch Erhitzen mit Pyridin in die isomere β -Rhamnosecarbonsäure übergeht.

Sieben-, acht- und neunatomige einbasische Säuren sind aus den betreffenden Aldosen durch Addition von Blausäure und Verseifen des entstandenen Nitrils dargestellt. So hat man erhalten:

d-Mannosecarbonsäure, d-Mannoheptonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$, aus d-Mannose.

l-Mannosecarbonsäure aus l-Mannose.

d+l-Mannosecarbonsäure aus d- und l-Mannosecarbonsäure und aus d+l-Mannose.

α -d-Glukosecarbonsäure, α -d-Glucoheptonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$, aus d-Glukose neben β -d-Glukosecarbonsäure und aus dieser durch Umlagerung mit Pyridin.

α -d-Galaktosecarbonsäure, α -Galaheptonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{COOH}$, neben β -Galaheptonsäure aus d-Galaktose.

d-Fruktosecarbonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OH}$, aus Lävulose.

d-Mannooktonsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_6\text{COOH}$, aus d-Mannoheptose.

d-Mannononsäure, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_7\text{COOH}$, aus d-Mannoktose.

Einbasische Aldehyd- und Ketonsäuren.

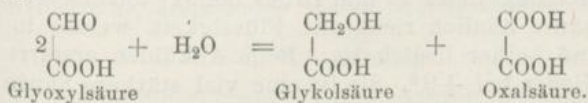
Eine *Aldehydsäure* ist eine Verbindung, welche ausser der Carboxylgruppe eine Aldehydgruppe CHO enthält. Man kann die Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$, hierherrechnen, denn man kann sie sowohl als Hydroxyderivat der Aldehydgruppe, wie als Wasserstoffverbindung der Carboxylgruppe auffassen und obwohl das Kohlenstoffatom den beiden Gruppen gemeinsam ist, verhält sich in der Tat die Ameisensäure gleichzeitig wie ein Aldehyd und wie eine Säure.

Beide Gruppen, die Aldehyd- und Carboxylgruppe, finden wir nebeneinander in der *Glyoxylsäure*, *Glyoxalsäure*, *Aethanal-säure*, $\text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \end{array}$, welche sich, ähnlich wie Chloralhydrat, wie ein



Aldehyd verhält, aber auch als Dioxyessigsäure aufgefasst werden kann. Sie kommt vor in ganz unreifen Weinbeeren, Stachelbeeren u. s. w. und entsteht bei der Oxydation des Alkohols mit Salpetersäure, sowie aus Dichloressigsäure beim Ueberhitzen mit Wasser. Sie krystallisiert in leichtlöslichen rhombischen Prismen und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

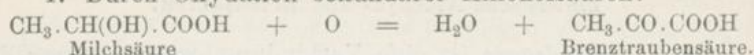
Glyoxylsäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, addiert Natriumbisulfit, bildet ein Oxim, kurz, sie verhält sich ganz wie ein Aldehyd. Beim Kochen mit Kali bildet sie Glykolsäure und Oxalsäure.



d-Glykuronsäure, *Glukuronsäure*, $\text{CHO} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{COOH}$, entsteht durch Reduktion der Zuckersäure mit Natriumamalgam und bei der Spaltung der Euxanthinsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet eine syrupartige Flüssigkeit, die leicht in das bei 175° schmelzende, süss schmeckende Lakton $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ übergeht. Durch Oxydation geht sie in Zuckersäure, durch Reduktion in Glukonsäure über. Sie ist physiologisch wichtig, weil nach dem Einführen von Chloral, Butylchloral, Campher, Phenol und anderen Stoffen, *gepaarte Glykuronsäuren*, wie Urochloralsäure (S. 111), Urobutylchloralsäure u. s. w. im Harn auftreten.

Ketonsäuren sind Säuren, welche gleichzeitig Carbonyl und Carboxyl enthalten, sich demnach wie Säuren und zugleich wie Ketone verhalten. Sie entstehen:

1. Durch Oxydation sekundärer Alkoholsäuren:

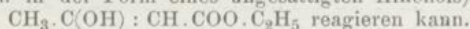


2. Durch Verseifen der Cyanide der Säureradikale, welche ihrerseits aus den Säurechloriden und Cyankalium erhalten werden können:

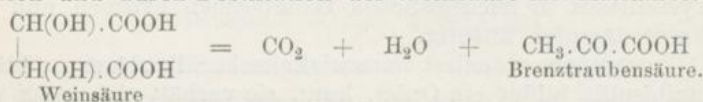


Ueber eine weitere wichtige Synthese siehe unter Acetessigester.

Bei den Ketonsäuren finden wir typische Beispiele für das Auftreten der *Pseudomerie*, d. h. der Eigenschaft gewisser Verbindungen, bald nach der einen, bald nach der anderen von zwei isomeren Konstitutionsformeln zu reagieren. Pseudomerisationsfähig sind im allgemeinen Stoffe, welche die Gruppe CH_2 oder CHR an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil wird. Ein solcher Stoff liegt z. B. vor in dem Acetessigester, der in der *Ketoform*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und in der *Enolform* (d. h. in der Form eines ungesättigten Alkohols) als

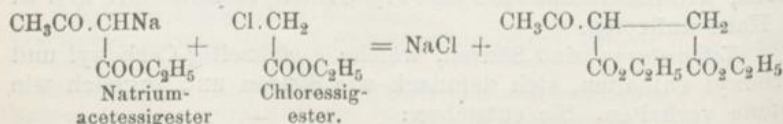


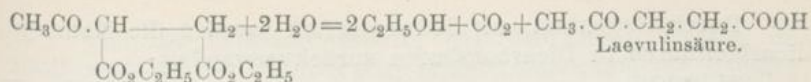
Brenztraubensäure, Acetylameisensäure, Pyruvinsäure, Propanonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, erhält man nach den allgemeinen Bildungsweisen und durch Destillation der Weinsäure mit Kaliumbisulfat:



Brenztraubensäure ist eine farblose, bei 165—170° unter geringer Zersetzung, unter 12 mm Druck bei 61° unzersetzt siedende, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Beim Abkühlen erstarrt sie und schmilzt wieder bei +9°. Sie ist eine viel stärkere Säure als die Propionsäure, denn sie besitzt $K = 0,56$, während dasselbe bei Propionsäure nur 0,00134 beträgt; der Grund dafür dürfte der sein, dass das Carbonyl der Carboxylgruppe benachbart ist. Ueber **Acetessigsäure** siehe Acetessigester.

Laevulinsäure, β -Acetylpropionsäure, 4-Pentanonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, entsteht beim Kochen von Kohlehydraten mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, besonders leicht aus Laevulose und bildet sich unter anderem bei der Oxydation des Linalools und Geraniols. Synthetisch entsteht sie aus Chloressigester und Natriumacetessigester:



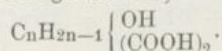


Laevulinsäure bildet bei 32,5° schmelzende, bei 239° unter geringer Zersetzung siedende Krystalle. Bei 12 mm Druck siedet sie bei 144° unzersetzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert sie Normalvaleriansäure, mit Natriumamalgam das Natriumsalz der γ -Oxyvaleriansäure bezüglich daraus γ -Valerolakton. Als Keton addiert sie Blausäure, bildet ein Oxim und Phenylhydrazon. Dieses findet als *Antithermin* Anwendung.

Zur Darstellung der Laevulinsäure trägt man 1 kgr Kartoffelstärke unter Umrühren in 1 Liter Salzsäure von 1,1 spez. Gewicht ein, die in einer Schale auf dem Wasserbad erhitzt wird, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst ist. Dieser wird dann in einem Kolben am Steigrohr etwa 20 Stunden im stark kochenden Wasserbade erhitzt. Von der ausgeschiedenen Huminsubstanz wird abgezogen, die Flüssigkeit in einem Fraktionskolben ins Wasserbad gebracht und dieser ohne Vorlage direkt mit der Luftpumpe verbunden. Nach einigen Stunden (nach dem Erkalten des Ableitungsrohres) ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestilliert, aus dem rückständigen Syrup wird aus dem Oelbad im Vacuum die Laevulinsäure abfraktioniert.

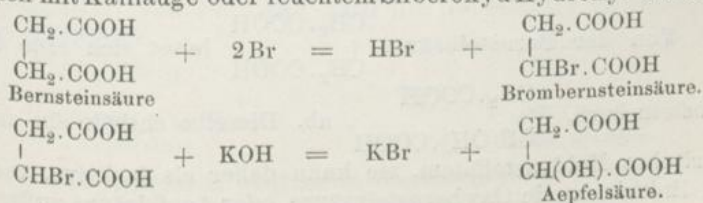
Eine Dimethylaevulinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist bei der Oxydation des Thujons erhalten worden.

Zweibasische, dreiatomige Säuren, Monoxydicarbonsäuren,

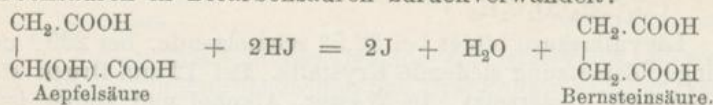


Die Monoxydicarbonsäuren oder Säuren der *Aepfelsäurereihe* sind die Alkoholsäuren der Oxalsäurereihe. Diejenigen, welche das Hydroxyl in γ -Stellung zu einem Carboxyl tragen, spalten wie die γ -Oxysäuren Wasser ab und bilden *Laktonsäuren*.

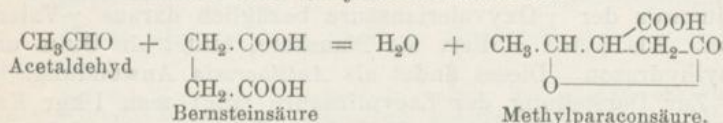
Die Säuren der Aepfelsäurereihe sind feste, krystallisierbare Stoffe. Man erhält sie aus den Dicarbonsäuren, indem man darin ein Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt und für dieses dann durch Kochen mit Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd Hydroxyl einführt:



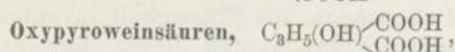
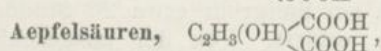
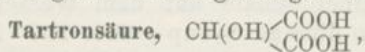
Durch Reduktion mit Jodwasserstoff werden die Monoxydicarbonsäuren in Dicarbonsäuren zurückverwandelt:



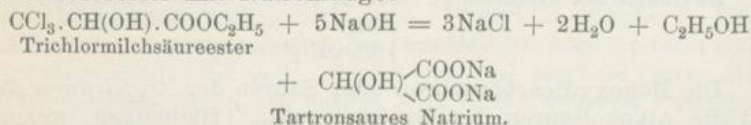
Laktonsäuren entstehen durch Kondensation von Aldehyden mit Bernsteinsäuren oder Alkylbernsteinsäuren:



Die wichtigsten hierhergehörigen Säuren sind:



Tartronsäure, Oxymalonsäure, Propanoldisäure, CH(OH)(COOH)_2 , entsteht aus Chlormalonsäure und feuchtem Silberoxyd, durch Reduktion der Mesoxalsäure mit Natriumamalgam und in geringer Menge durch Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat. Man stellt sie dar durch Zersetzen von Trichlormilchsäureester mit Natronlauge:

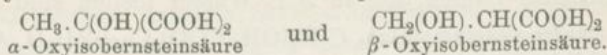


Tartronsäure krystallisiert im grossen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslichen Prismen, welche bei 184° unter Zersetzung schmelzen.

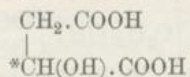
Aepfelsäuren.

Von der Bernsteinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ leitet sich eine Oxybernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{*CH(OH)} \cdot \text{COOH} \end{array}$, ab. Dieselbe enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sie kann daher als inaktive, rechts- und linksdrehende Oxybernsteinsäure oder Aepfelsäure auftreten.

Von der Isobernsteinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$, lassen sich zwei Oxyisobernsteinsäuren oder Isoäpfelsäuren ableiten, nämlich:



Aepfelsäure, Oxyäthylenbernsteinsäure, Butanoldisäure,

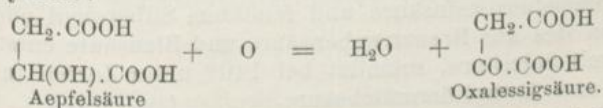


Geschichtliches. Aepfelsäure wurde 1785 von *Scheele* aus unreifen Aepfeln und Stachelbeeren isoliert, ihre Zusammensetzung ermittelte *Liebig* 1832. Die inaktive Aepfelsäure stellte *Pasteur* 1852 aus inaktiver Asparaginsäure dar, 1861 *Kekulé* aus Brombernsteinsäure. Rechtsäpfelsäure gewann 1875 *Bremer* durch Reduktion der Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff. 1880 spaltete derselbe die inaktive Aepfelsäure mit Hilfe des Cinchoninsalzes in ihre beiden optischen Antipoden.

Aepfelsäure ist in der linksdrehenden Modifikation als freie Säure sehr verbreitet, z. B. in den unreifen Aepfeln, Stachelbeeren, Weintrauben, Vogelbeeren, in den Berberitzen und den Beeren des Sanddornes. In den Blättern des Tabaks ist Calciumbimalat, in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers Kaliumbimalat enthalten.

Man stellt die Aepfelsäure aus dem Saft z. B. der unreifen Vogelbeeren dar, indem man aus diesem zunächst normales Calciummalat fällt, aus dessen heisser verdünnt salpetersaurer Lösung Calciumbimalat krystallisiert, welches durch Umkrystallisieren gereinigt wird. Aus der heissen Lösung des Calciumbimalates fällt Bleiacetat Bleimalat aus, welches mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Beim Verdunsten der so erhaltenen Aepfelsäurelösung hinterbleibt die Säure in zerfliesslichen, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallkrusten, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen 100° schmelzen. Beim Erhitzen auf 150° entsteht vorzugsweise Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf 180° werden Wasser, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid gebildet.

Durch Kaliumpermanganat oder durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalz wird die Aepfelsäure zu Oxalessigsäure oxydiert:



Durch Reduktion wird sie in Bernsteinsäure, durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Brombernsteinsäure verwandelt.

Saures Ammoniummalat, $C_2H_3(OH)\begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ COONH_4 \end{matrix}$, krystallisiert gut in rhombischen Säulen, die in 3 T. Wasser löslich sind.

Normales Calciummalat, $C_2H_3(OH)(COO)_2Ca + 2H_2O$, *Calcarea malica*, bildet leicht lösliche, glänzende Krystallblätter. Bei längerem Kochen der Lösung scheidet sich ein körniges, fast unlösliches Salz mit $1H_2O$ ab.

Saures Calciummalat, $\left[C_2H_3(OH)\begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ COO \end{matrix} \right]_2 Ca + 6H_2O$, krystallisiert in durchsichtigen, in 78 T. Wasser löslichen Oktaëdern.

Bleimalat, $C_2H_3(OH)(COO)_2Pb + 3H_2O$, fällt aus der mit Bleiacetatlösung versetzten Lösung der Äpfelsäure als weisser, nach einigem Stehen krystallinisch werdender Niederschlag. Beim Erhitzen der Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Niederschlag löst sich ein Teil des Bleisalzes auf, der sich beim Erkalten in Nadeln wieder abscheidet, der Rest schmilzt harzig zusammen.

Äpfelsaures Eisenextrakt, *Extractum Ferri pomatum*, stellt man dar, indem man den Saft von 50 T. reifer saurer Äpfel mit 1 T. gepulvertem Eisen im Wasserbad erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 T. verdünnte Flüssigkeit lässt man mehrere Tage stehen, filtriert und dampft sie zu einem dicken Extrakt ein. Äpfelsaures Eisenextrakt ist grünschwarz, in Wasser klar löslich, von süßem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmack. Das Extrakt enthält ausser dem Zucker und den Extraktivstoffen der Äpfel die Malate, Tannate, Acetate, Laktate und Succinate des Eisenoxyds, das bei dem Eindampfen aus dem ursprünglich vorhandenen Ferrosalz entstanden ist. Aus altem Extrakt scheiden sich bisweilen krystallinische Massen von Ferrisuccinat aus. Der Eisengehalt des Extraktes soll mindestens 5% betragen. Zu seiner Bestimmung wird 1 gr des Extraktes eingeäschert, die Asche wiederholt mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, der Verdunstungsrückstand geglüht und dann in 5 cc heisser Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird der Eisengehalt jodometrisch bestimmt.

Eine Lösung des Extraktes in 9 T. Zimmtwasser ist als *Tinctura ferri pomati*, *äpfelsaure Eisentinktur* in Gebrauch.

α -Isoäpfelsäure, Methyltartronsäure, $CH_3.C(OH).(COOH)_2$, aus Monobromisobornsteinsäure und feuchtem Silberoxyd oder durch Verseifen des aus Brenztraubensäure und Blausäure entstandenen Nitrils mit Salzsäure, schmilzt bei 140° unter Zerfall in Kohlendioxyd und Aethylidenmilchsäure.

β -Isoäpfelsäure, β -Oxyisobornsteinsäure, $CH_2(OH).CH(COOH)_2$, ist durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure aus ihrem Aethyl-

äther, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$, erhalten, der aus Methylenjodid, Malonsäureester und Natriumäthylat entsteht.

Agaricinsäure, Agaricin, Laricin, Agaricinum, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}(\text{OH})(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, findet sich zu 14–16% im Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis*. Zur Darstellung wird der zerkleinerte Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90% heiss extrahiert, die Auszüge heiss filtriert und der Alkohol soweit abdestilliert, bis der Rückstand so viel wiegt, wie der angewendete Lärchenschwamm. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Massen werden abgepresst, mit der zehnfachen Menge Alkohol von 60% erhitzt und heiss von den ungelöst bleibenden weissen Harzen abfiltriert. Hierauf verdunstet man das Filtrat und krystallisiert den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um, bis er sich klar in kaltem Salmiakgeist löst.

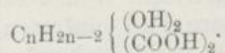
Zur Beseitigung geringer Mengen von amorphen Körpern löst man die Agaricinsäure in heissem Alkohol von 30%, lässt unter Umschwenken auf etwa 50° C. erkalten und koliert dann die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab. Die amorphen Körper scheiden sich dann aus dem Filtrate aus.

Agaricin ist ein weisses, geruch- und geschmackloses krystallinisches Pulver, welches gegen 140° (nach Körner bei 141,5–142°) zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt, bei stärkerem Erhitzen unter Ausstossung weisser Dämpfe verkohlt und nach verbrennenden Fettsäuren riecht. Agaricin löst sich wenig in kaltem Wasser, quillt in heissem Wasser auf und löst sich in siedendem Wasser zu einer klaren, stark schäumenden Flüssigkeit, welche blaues Lakmuspapier rötet und sich beim Erkalten stark trübt. Agaricin löst sich in 130 T. kaltem und in 10 T. heissem Weingeist, leichter in heisser Essigsäure und in heissem Terpentinöl, nur wenig in Aether, kaum in Chloroform. Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit nehmen das Agaricin zu einer klaren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf.

Beim Kochen von 0,1 gr Agaricin mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure erhält man ein trübe Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen im Wasserbade ölige Tropfen abscheiden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren.

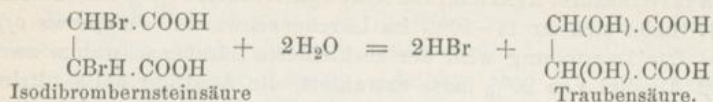
0,1 gr Agaricin soll nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Zweibasische und vieratomige Säuren, Dioxydicarbonsäuren,



Die Dioxydicarbonsäuren oder Säuren der Weinsäurereihe sind Dioxysäuren der Oxalsäurereihe. Man erhält sie aus den Gliedern dieser Reihe, indem man in ihnen zwei Wasserstoffatome des

Kernes durch Hydroxyl ersetzt, d. h. man erzeugt erst Dibromsubstitutionsprodukte, deren Silbersalze man dann mit Wasser kocht:



Das Anfangsglied der Reihe, die **Dioxymalonsäure**, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C(OH)}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, trägt so sehr den Charakter einer Ketodicarbonsäure, dass sie S. 222 unter diesen abgehandelt wird.

Weinsäuren, Dioxybernsteinsäuren, $\begin{array}{c} * \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \\ | \\ * \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH} \end{array}$

Die Weinsäuren sind sämtlich strukturidentisch, sie sind, entsprechend obiger Formel, symmetrische Dioxyderivate der Aethylenbernsteinsäure. Wir kennen die Weinsäuren in vier isomeren Formen, von denen zwei optisch aktiv, zwei inaktiv sind, die als:

1. d-Weinsäure, Rechtsweinsäure,
2. l-Weinsäure, Linksweinsäure,
3. d + l-Weinsäure, Traubensäure,
4. Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure bezeichnet werden.

Dieses Auftreten in 4 Isomeren ist die Folge davon, dass in dem Molekül der Weinsäure zwei gleichwertige asymmetrische

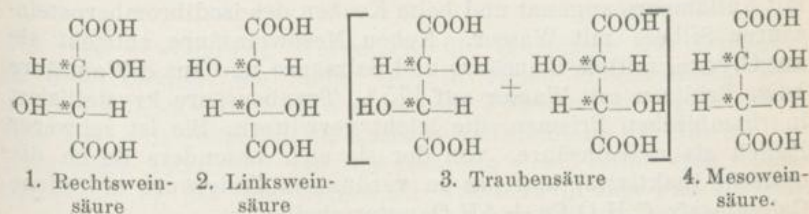
Kohlenstoffatome $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ vorhanden sind. Sind diese beide so

konstituiert, dass jedes für sich die Ebene des polarisierten Lichtes rechtsdrehen würde, so wird aus der Zusammenwirkung beider rechtsdrehende Weinsäure hervorgehen, würde jedes einzelne links drehen, so würde die Kombination beider Linksweinsäure ergeben. Dass aus d-Weinsäure und l-Weinsäure, d+l-Weinsäure, die *racemische* Verbindung Traubensäure resultiert, ist nach dem S. 183 ausgeführten ohne weiteres verständlich.

Da aber in dem Molekül der Weinsäure *zwei*, und zwar zwei *gleichwertige* asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, so kann noch der weitere Fall eintreten, dass das eine asymmetrische Kohlenstoffatom rechtsdrehend, das andere linksdrehend gebaut ist. Da beide gleichwertig sind, würde dann das eine die Drehung des anderen aufheben, so dass das polarisierte Licht nach dem Durchgang durch das Molekül dieser Säure wieder in

derselben Ebene schwingen würde, wie vor dem Eintritt in dasselbe. Es entsteht so eine ebenfalls inaktive Verbindung, deren Inaktivität aber innerhalb des Moleküls ist, die demnach, im Gegensatz zu der racemischen Traubensäure, nicht in optisch aktive Komponenten gespalten werden kann.

Man kann demnach die Isomerie der vier Weinsäuren durch folgende Projektionsformeln*) veranschaulichen:



Geschichtliches. Die Weinsäure ist 1768 von *Scheele* aus Weinstein dargestellt, aber noch nicht krystallisiert erhalten worden. 1770 gelang *Retzius* die Krystallisation der Säure. 1822 fand der Weinsäurefabrikant *Kestner* die Traubensäure. 1826 stellte *Gay-Lussac* fest, dass Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, eine Tatsache, die 1830 *Berzelius* bestätigte und durch die Einführung des Begriffes der *Isomerie* zu erklären versuchte. 1838 beobachtete *Biot*, dass die Lösung der Weinsäure rechts dreht, die der Traubensäure inaktiv ist. 1848–1853 lehrte *Pasteur* die Traubensäure zerlegen in d- und l-Weinsäure und fand auch die Mesoweinsäure auf. 1874 erklärten *van't Hoff* und *Le Bel* die Isomerie der vier Weinsäuren durch die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Mesoweinsäure, Antiweinsäure, inaktive Weinsäure,
 $\text{COOH}(\text{CHOH})_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht bei der Oxydation des Erythrits, $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_2\text{CH}_2(\text{OH})$, mit Salpetersäure. Neben Traubensäure erhält man sie durch Erhitzen von d-Weinsäure mit etwas Wasser auf 165° . Rein stellt man sie dar, indem man eine verdünnte Lösung von 1 T. maleinsaurem Kalium mit einer eben-solchen von $2\frac{1}{2}$ T. Kaliumpermanganat in der Kälte oxydiert. Sie

*) Die von *Emil Fischer* eingeführten *Projektionsformeln* entstehen durch Projektion der aus Atommodellen gebildeten Moleküle auf die Ebene des Papiers. In obiger Formel der Rechtsweinsäure bedeutet also

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} - \text{OH} \end{array}$$
 das Projektionsbild $\text{H} \cdot \text{C} - \text{OH}$, dass COOH nach hinten, H und OH links bezüglich rechts vor der Ebene des Papiers stehend zu denken sind, wie dies am Modell zu sehen ist. Daher darf man auch die Projektionsformel der Rechts- und Linksweinsäure nicht dadurch zur Deckung bringen wollen, dass man die eine mit der Schriftseite aufeinander legt, was an sich möglich wäre. Dazu wäre ein Herausdrehen des Projektionsbildes aus der Projektions-ebene nötig, was der Natur der Sache widerspricht.

krystallisiert in prismatischen, schon im Exsikkator verwitternden Krystallen, schmilzt wasserfrei bei 140—143°, liefert ein leicht lösliches saures Kaliumsalz und ein sehr charakteristisches schwerlösliches Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$.

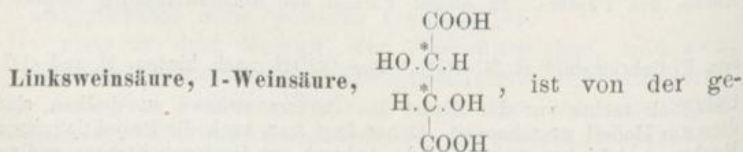
Traubensäure, Paraweinsäure, d + l-Weinsäure, $d-C_4H_6O_6 + l-C_4H_6O_6 + 2H_2O$, entsteht durch Vermischen gleicher Mengen der beiden aktiven Weinsäuren, bei der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat und beim Kochen des isodibrombernsteinsäuren Silbers mit Wasser. Neben Mesoweinsäure entsteht sie aus Glyoxal mittels Blausäure und Salzsäure und aus d-Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175°. Traubensäure krystallisiert in rhombischen Prismen, die leicht verwittern. Sie ist schwerer löslich als d-Weinsäure, von der sie sich besonders durch die optische Inaktivität und das in verdünnter Essigsäure unlösliche Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ unterscheidet.

Die Traubensäure lässt sich als racemische Verbindung in ihre beiden optischen Antipoden, die d-Weinsäure und die l-Weinsäure, spalten.

Lässt man eine Lösung von traubensaurem Natriumammonium unterhalb 28° krystallisieren, so erhält man rhombische Krystalle des d-Tartrates mit rechtshemiëdrischen und ebenfalls rhombische Krystalle des l-Tartrates mit linkshemiëdrischen Flächen. Diese Krystalle lassen sich durch Auslesen trennen, oder durch Prüfen eines Splitterchens derselben mit einer Lösung von d- bez. l-weinsaurem Calcium, welches mit dem Antipoden eine Fällung von traubensaurem Calcium erzeugt.

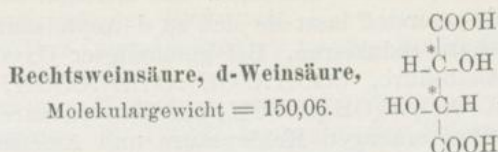
Setzt man zu einer heissen Lösung von Traubensäure die Hälfte der zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Menge Cinchonin hinzu, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung *linksweinsaures Cinchonin* heraus. Umgekehrt krystallisiert aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin *rechtsweinsaures Chinicin* zuerst heraus.

Kultiviert man in einer etwas Alkaliphosphat enthaltenden Traubensäurelösung *Penicillium glaucum*, so verzehrt der Pilz die Rechtsweinsäure, so dass schliesslich eine Lösung von *Linksweinsäure* resultiert.



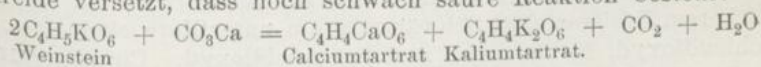
wöhnlichen Rechtsweinsäure nur unterschieden durch die Linksdrehung verdünnter wässriger Lösungen, das Auftreten linkshemiëdrischer Flächen an Salzen und durch Verschiedenheiten

in Löslichkeit, Form und Krystallwassergehalt von Salzen mit optisch aktiven Basen wie Cinchonin, Chinicin u. s. w.



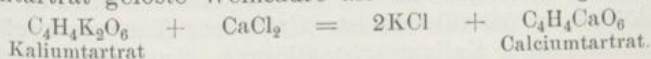
Die gewöhnliche Weinsäure, die Weinsäure des Handels, ist d-Weinsäure. Sie findet sich in vielen Pflanzenteilen, besonders in Früchten, z. B. Weinbeeren, Tamarinden, Vogelbeeren, teils frei, teils gebunden als Kalium- und Calciumsalz. Ihr saures Kaliumsalz setzt sich bei der Gärung des Traubensaftes und der Lagerung des Jungweines als *Weinstein* in den Fässern ab.

Das Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Weinsäure ist der Weinstein und die Weinhefe. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus saurem Kaliumtartrat neben wenig Calciumtartrat, Farbstoffe u. s. w. Der gemahlene rohe Weinstein wird behufs Darstellung der Weinsäure in Druckkesseln bei 140—170°, entsprechend einem Druck von 3—7 Atmosphären, in Wasser gelöst und die heisse Lösung dann mit soviel Schlemmkreide versetzt, dass noch schwach saure Reaktion besteht:

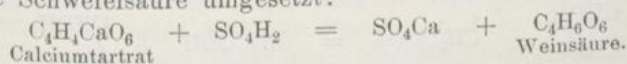


Würde man mit dem Calciumcarbonat vollständig neutralisieren, so würden auch die Magnesium-, Aluminium- und Eisensalze mit gefällt werden.

Die heisse Mischung wird mit der äquivalenten Menge Chlorealcium oder Calciumsulfat versetzt und dadurch die als Kaliumtartrat gelöste Weinsäure als Calciumtartrat gefällt:



Das Calciumtartrat wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt und bei 70—75° mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelsäure umgesetzt:



Die Lösung der Weinsäure wird im Vacuum eingedampft und zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschleuderten Krystalle werden schliesslich unter Anwendung von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert.

Die Weinsäure krystallisiert in monoklinen Prismen, welche sich in 0,76 T. Wasser, in 2,5 T. Weingeist und in 50 T. Aether

lösen. Weinsäure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes in wässrigen Lösungen nach rechts, übersättigte Lösungen drehen bei niedriger Temperatur nach links. Sie schmilzt bei 167—170°.

Mit Jodwasserstoff lässt sie sich zu d-Aepfelsäure und weiter zu Bernsteinsäure reduzieren. Bei gemässiger Oxydation liefert sie Dioxymaleinsäure, $\text{COOH}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, Dioxyweinsäure, $\text{COOHC}(\text{OH})_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$, und Tartronsäure. Energische Oxydationsmittel erzeugen Kohlensäure und Ameisensäure.

Erhitzt man die Weinsäure mit wenig Wasser auf 165°, so entsteht hauptsächlich Mesoweinsäure, bei 175° wird wesentlich Traubensäure gebildet.

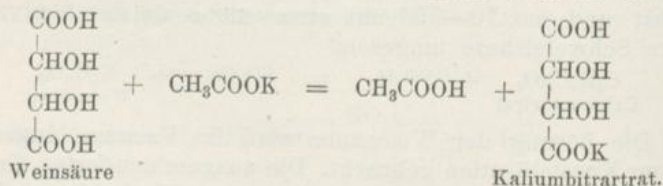
Trocken auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, verwandelt sich die Weinsäure in die gummiartige hygroskopische *Metaweinsäure*, welche ebenso wie die Weinsäure zusammengesetzt ist, deren Salze leichter löslich sind als die Tartrate, aber in Lösung allmählich sich wieder in Tartrate zurückverwandeln.

Bei der trocknen Destillation liefert die Weinsäure neben Wasser, Kohlensäure, Methan, Essigsäure, Ameisensäure, Aceton hauptsächlich Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Einwirkung auf, bei 50° beobachtet man Braunfärbung und Karamelgeruch, bei etwas stärkerem Erhitzen tritt Schwärzung ein unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd. Citronensäure wird erst bei 90° von Schwefelsäure angegriffen.

Erkennung. Weinsäure und weinsaure Salze liefern beim Erhitzen unter Verkohlung den Geruch nach Karamel.

Konzentrierte Lösungen von Weinsäure und Tartraten liefern nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Kaliumacetatlösung weisses krystallinisches Kaliumbitartrat, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalilauge ist. Unlösliche Tartrate kocht man mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und dunstet es auf ein kleines Volumen ein:



Calciumchlorid oder Sulfat fallen aus neutralen Tartratlösungen weisses, in Wasser fast unlösliches Calciumtartrat, Weinsäure selbst wird dadurch nicht gefällt, wohl aber durch über-

schüssiges Kalkwasser. Calciumtartrat löst sich in Essigsäure, Chlorammonium und carbonatfreier Alkalilauge.

Bleiacetat fällt in Wasser fast unlösliches, in Salpetersäure und Ammoniak lösliches Bleitartrat.

Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Weinsäure in der Wärme reduziert.

Erwärmt man Weinsäure oder ein Tartrat mit einer Lösung von 1 T. Resorcin in 100 T. konzentrierter Schwefelsäure auf 125–130°, so tritt eine violettrote Färbung ein. Die Reaktion wird durch die Gegenwart von Nitraten, Nitriten und Jodiden behindert.

Die wässrige Lösung der Weinsäure oder eines Tartrates liefert mit einer Spur Ferrosulfatlösung und 3–4 Tropfen Wasserstoffsperoxyd, sobald man Kalilauge in reichlichem Ueberschuss zufügt, eine intensive Violett-färbung.

Die Gegenwart von Weinsäure hindert die Fällung von Ferri-, Aluminium-, Chromi- und Cuprisalzen durch Alkalilauge und Ammoniak, weil dadurch komplexe Salze gebildet werden.

Weinsäure, Acidum tartaricum, Tartari acidum, bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch verkohlende Krystalle, welche die oben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Die wässrige Lösung (1=3) gibt mit Kaliumacetatlösung die Weinsteinreaktion, mit überschüssigem Kalkwasser anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes Calciumtartrat, welches sich in Ammoniumchloridlösung und in Natronlauge löst, aus der Lösung in Natronlauge sich beim Kochen gallertartig abscheidet, beim Erkalten jedoch sich wieder auflöst.

Die wässrige Lösung der Weinsäure 1=10 ist mit Baryumnitratlösung auf Schwefelsäure, mit Ammoniumoxalatlösung auf Calciumtartrat, mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwachsauren Reaktion und dann mit Calciumsulfatlösung auf Oxalsäure und auf Traubensäure zu prüfen

Zur Prüfung auf Bleigehalt löst man 5 gr Weinsäure in 10 cc Wasser, versetzt mit Ammoniakflüssigkeit bis zur schwach sauren Reaktion und prüft dann die Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser. 0,5 gr Weinsäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Eine frisch bereitete Lösung von Weinsäure in 4 T. Wasser dient als Reagens.

Weinsaure Salze, Tartrate.

Die Weinsäure bildet als starke zweibasische Säure zwei Reihen von Salzen, normale und saure; bei jenen sind beide

Carboxylwasserstoffatome, bei diesen ist nur eines derselben durch Metall vertreten. Ebenso wie die freie Säure, lenken auch die Lösungen der Tartrate die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab. In Uebereinstimmung damit zeigen die Krystalle der d-Tartrate auch rechtshemiédrische Flächen.

Die normalen Alkalitartrate sind in Wasser leicht löslich, die sauren lösen sich schwerer. Die normalen Tartrate der übrigen Metalle sind in Wasser wenig löslich, leichter lösen sie sich in Weinsäure-, Salzsäure- oder Salpetersäurelösungen. Mit Ausnahme des Quecksilber- und Silbersalzes lösen sich die Tartrate in carbonatfreier Alkalilauge, mit Ausnahme des Quecksilbersalzes auch in Ammoniakflüssigkeit.



Molekulargewicht = 188,2.

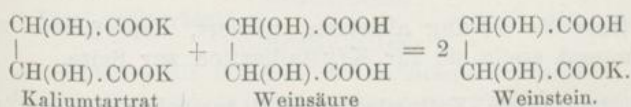
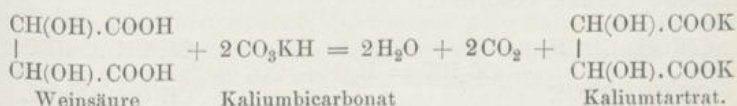
Weinstein findet sich im Handel als roher, gereinigter und reiner Weinstein. Der **rohe Weinstein**, *Tartarus crudus*, scheidet sich aus weissem Wein als *weisser Weinstein*, *Tartarus albus*, aus rotem Wein als *roter Weinstein*, *Tartarus ruber*, aus und bildet schmutzig weisse oder schmutzig rote harte Krusten. Er besteht zu 80—85% aus Kaliumbitartrat und enthält daneben 2—20% Calciumtartrat, ferner mechanische Verunreinigungen, Holz, Hefe, Sand u. s. w. Der hohe Gehalt an Calciumtartrat, der sich besonders in französischen und spanischen Sorten von rohem Weinstein findet, ist durch das dort übliche *Gypsen* des Weines bedingt.

Gereinigter Weinstein, *Tartarus depuratus*, wird aus dem rohen Weinstein durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser, unter Anwendung von Eiweiss und Tierkohle zum Klären und Entfärben, gewonnen. Lässt man die heissgesättigte Weinsteinlösung langsam erkalten, so erhält man die grobkrystallinischen *Crystalli Tartari*, bei rascher Abkühlung und gestörter Krystallisation entsteht der *Weinsteinrahm*, *Cremor Tartari*.

Das im rohen Weinstein enthaltene Calciumtartrat lässt sich durch Umkrystallisieren nicht entfernen; wohl aber gelingt es, durch Digestion mit salzsäurehaltigem Wasser aus Calciumtartrat enthaltendem gereinigtem Weinstein ein für arzneiliche Zwecke brauchbares, nur noch wenig Calciumtartrat enthaltendes Präparat zu gewinnen. Man digeriert den fein gepulverten Weinstein mit gleichviel etwa 1%iger Salzsäure einige Zeit im

Wasserbade, lässt erkalten, sammelt den Weinstein auf einem Colatorium und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, bis das ablaufende Filtrat keine Chlorreaktion mehr liefert.

Reiner Weinstein, Tartarus purus, wird am bequemsten aus reiner Weinsäure und Kaliumbicarbonat hergestellt, indem man zunächst eine Lösung von normalem Kaliumtartrat bereitet und diese mit der äquivalenten Menge Weinsäure versetzt. 150 T. Weinsäure löst man in 500 T. Wasser und neutralisiert die im Wasserbade erhitze Lösung mit etwa 200 T. Kaliumbicarbonat. Die filtrierte Lösung wird dann unter Umrühren mit einer ebenfalls filtrierten Lösung von 150 T. Weinsäure in 300 T. Wasser gemischt und an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Der abgeschiedene Weinstein wird auf der Nutsche abgezogen und getrocknet, die Mutterlauge zur Erzielung weiterer Krystallisationen eingedampft.

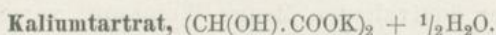


Tartarus depuratus, Weinstein, bildet ein weisses, krystallinisches, zwischen den Zähnen knirschendes, säuerlich schmeckendes Pulver, welches sich in 192 T. kaltem und in 20 T. siedendem Wasser, ferner in Natronlauge und unter Aufbrausen in Kaliumcarbonatlösung löst, in Weingeist aber unlöslich ist. Weinstein verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch zu einer grauschwarzen Masse, die beim Auslaugen mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit liefert; diese Kaliumcarbonatlösung gibt nach dem Filtrieren, auf Zusatz von überschüssiger Weinsäure, unter Aufbrausen den krystallinischen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag von Kaliumbitartrat.

5 gr Weinstein sollen, mit 100 cc Wasser geschüttelt, ein Filtrat geben, welches nach Zusatz von Salpetersäure, durch Baryumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt wird.

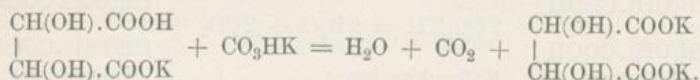
Die Lösung von 1 gr Weinstein in Ammoniakflüssigkeit soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Cu, Pb, Fe). Wird eine Mischung aus 1 gr Weinstein mit 5 cc verdünnter Essigsäure eine halbe Stunde lang unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen und alsdann mit 25 cc Wasser versetzt, so soll die nach dem

Absetzen klar abgessene Flüssigkeit, auf Zusatz von 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, innerhalb einer Minute eine Veränderung nicht zeigen. Damit sind etwa 0,2% Calciumtartrat im Weinstein gestattet. Weinstein soll beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak nicht entwickeln.



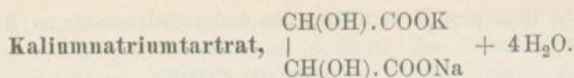
Molekulargewicht = 235,35.

Zur Darstellung des Kaliumtartrates werden gleiche Teile Wasser und gereinigter Weinstein — Calciumtartrat wird bei der Bereitung des Salzes nicht entfernt — im Wasserbade erhitzt und mit so viel Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat versetzt, dass nach dem Verjagen der Kohlensäure eine schwach alkalische Lösung resultiert:



Man lässt die Lösung absetzen, filtriert, dampft bis zur Salzhaut ein und stellt sie zur Krystallisation zur Seite.

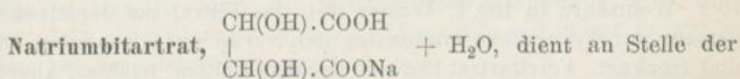
Kalium tartaricum, Kaliumtartrat, Kali tartaricum, ist ein krystallinisches Pulver oder bildet farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche in 0,7 T. Wasser, in Weingeist jedoch nur wenig löslich sind. Der beim Erhitzen auftretende Karamelgeruch, der alkalisch reagierende, die Kaliumflamme liefernde Erhitzungsrückstand und die Bildung von Weinstein, wenn man die konzentrierte wässrige Lösung des Kaliumtartrates mit verdünnter Essigsäure versetzt, dienen zur Identifizierung. Zur Prüfung auf einen unzulässig grossen Gehalt an Calciumtartrat löst man 1 gr Kaliumtartrat in 10 cc Wasser, fügt 5 cc verdünnte Essigsäure zu und schüttelt zur Abscheidung des Weinstains. Die durch Abgiessen von dem Niederschlag getrennte und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Flüssigkeit soll durch 8 Tropfen Ammoniumoxalatlösung innerhalb einer Minute nicht verändert werden. Die wässrige Lösung 1 = 20 soll rotes Lakmuspapier nicht bläuen und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Cu, Pb, Fe); nach Zusatz von Salpetersäure und Entfernen des ausgeschiedenen Krystallmehles darf sie durch Baryumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden. Das Salz muss ferner mit Ferrocyankaliumlösung auf Eisen und durch Erwärmen mit Natronlauge auf Ammoniak geprüft werden.



Molekulargewicht = 282,32.

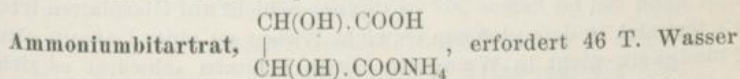
Die Darstellung des Salzes geschieht analog der des Kaliumtartrates aus 100 T. gereinigtem Weinstein, 200 T. Wasser und etwa 76 T. krystallisiertem Natriumcarbonat.

Kaliumnatriumtartrat, Tartarus natronatus, Seignettesalz, bildet farblose, durchsichtige, rhombische Säulen von mild salzigem Geschmacke. Es löst sich in 1,4 T. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure Weinstein abscheidet. Im Wasserbade schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; diese verliert bei stärkerem Erhitzen das Wasser und verwandelt sich unter Verbreitung von Karamelgeruch in eine schwarze Masse, welche durch Auslaugen mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit liefert. Diese hinterlässt nach dem Verdunsten einen weissen, die Flamme gelb färbenden Rückstand. Die Prüfung des Salzes auf Calciumtartrat, Schwermetalle, Sulfate, Chloride und Ammoniak ist wie beim Kaliumtartrat auszuführen.



Weinsäurelösung als Reagens auf Kaliumverbindungen. Man erhält das Salz, indem man die heisse Lösung von 100 T. Weinsäure in 200 T. Wasser mit (etwa 190 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat neutralisiert und dann noch 100 T. Weinsäure zufügt. Die heiss filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das Salz in wasserhellen, sauer schmeckenden und sauer reagierenden rhombischen Säulen ab, welche in 9 T. kaltem und in 1,8 T. siedendem Wasser löslich sind.

Natriumtartrat, (CH(OH).COONa)₂ + 2H₂O, Natrium tartaricum, krystallisiert aus einer Lösung, welche man in der Wärme aus 100 T. Weinsäure und 200 T. Wasser durch Neutralisieren mit (etwa 190 T.) krystallisiertem Natriumcarbonat erhält. Es bildet farblose, durchsichtige, bisweilen büschelförmig vereinigte rhombische Prismen, welche sich in 2 T. kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Es liefert die Reaktionen der Weinsäure und des Natriums und ist ähnlich dem Kaliumtartrat auf Reinheit zu prüfen.



zur Lösung. Man erhält es, wenn man Weinsäure mit Ammoniak neutralisiert und der erhaltenen Lösung die gleiche Menge Weinsäure zusetzt.

Ammoniumtartrat, (CH(OH).COONH₄)₂, krystallisiert aus einer mit Ammoniak übersättigten Weinsäurelösung in durchsichtigen, mono-

klinen, leicht löslichen Krystallen, die beim Aufbewahren Ammoniak abduften.

Kaliumammoniumtartrat, $\begin{array}{l} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COONH}_4 \end{array} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus Weinstein und überschüssigem Ammoniak dargestellt, wurde früher als **Tartarus ammoniatus** arzneilich angewendet.

Calciumtartrat, $\begin{array}{l} \text{CH(OH).COO} \\ | \\ \text{CH(OH).COO} \end{array} \text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$, findet sich in vielen Pflanzen. Mischt man Lösungen der neutralen Alkalitartrate mit Chlorcalciumlösung, so fällt es als weisser, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, von siedendem erfordert es 350 T. zur Lösung. In den meisten Säuren, in carbonatfreier Kali- und Natronlauge, in Chlorammonium und in Alkalitartratlösungen ist es löslich.

Ferritartrat, $[\text{CH(OH)COO}]_6\text{Fe}_2$, entsteht in Form rubinroter Lamellen, wenn man das aus 100 T. Eisenchloridflüssigkeit gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd bei höchstens 50° in einer Lösung von 40 T. Weinsäure in 150 T. Wasser löst, das Filtrat bei derselben Temperatur zur Syrupdicke eindunstet, den Syrup auf Glasplatten streicht und trocknet. Ferritartrat löst sich leicht in kaltem, leichter, aber unter Abscheidung von etwas basischem Salz, in heissem Wasser. Die Lösung rötet blaues Lakmuspapier. Der Eisengehalt des Präparates wird bestimmt, indem man 0,5 gr desselben in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser warm löst, nach dem Erkalten 1 gr Jodkalium zufügt, eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Glase stehen lässt, und nun mit $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfat titriert. Es sollen 14–15 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfat verbraucht werden, entsprechend 15,6–16,8% Fe.

Aluminiumtartrat entsteht als gummiartige, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse, wenn man eine Lösung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Weinsäure bei mässiger Wärme eindampft.

Aluminium acetico-tartaricum, Essig-weinsaure Tonerde, erhält man in Form farbloser, durchscheinender, schwach nach Essigsäure riechender, säuerlich und zugleich zusammenziehend schmeckender Lamellen, wenn man 100 T. frisch bereitete Aluminiumacetatlösung und 3,5 T. Weinsäure auf dem Wasserbade bis zur Salzhaut eindampft und dann bei höchstens 30° in dünner Schicht auf Glasplatten trocknet. Es löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser zu einer Lakmus rötenden Flüssigkeit, nicht in Weingeist. Beim Erhitzen schwärzt es sich und entwickelt den Geruch nach Essigsäure und Karamel. Von Schwefelsäure wird es, namentlich beim Erwärmen, mit braunschwarzer Farbe aufgenommen.

Die Lösung in Wasser (1=2) soll beim Erhitzen weder gallertartig werden, noch basisches Salz ausscheiden. Die verdünnte wässrige

Lösung ist mit Schwefelwasserstoff auf Schwermetalle, mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chloride zu prüfen. Zur Feststellung des richtigen Säuregehaltes wird 1 gr in 1 cc Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, die Lösung mit 20 cc kaltem Wasser verdünnt und mit Phenolphthaleïn und Normalkalilauge titriert. Zur Rötung sollen 5–7,5 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

Kupfertartrat, $(\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COO})_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$, fällt als bläulich-grüner krystallinischer Niederschlag, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Kaliumtartratlösung mischt. In Wasser ist das Kupfertartrat wenig löslich, in Alkalilauge und in Ammoniak löst es sich leicht zu tiefblau gefärbten Flüssigkeiten, welche complexe Salze enthalten. So enthält die *Fehlingsche* Lösung Kupferalkalitartrat neben überschüssigem Alkali. Derartige Kupferalkalitartrate lassen sich auch krystallisiert erhalten; man kennt z. B. ein **Kupfernatrium-**

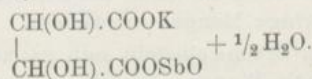
tartrat, $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{COONa} \\ | \\ \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{COONa} \end{array} + 2\text{H}_2\text{O}$. In wässriger Lösung ist dieses Salz in Na und das komplexe Anion $\text{Cu} \begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{COO} \\ | \\ \text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{COO} \end{array}$ ionisiert, denn

erstens ist das Cu durch die gewöhnlichen Reagentien, z. B. durch Alkali nicht als Hydroxyd fällbar, und zweitens wandert daraus das Kupfer bei der Elektrolyse an die Anode.

Alkalische Kupfertartratlösung, Solutio Cupri tartarici natronata, lässt das D. A. B. bei Bedarf durch Mischen einer Lösung von 3,5 gr Kupfersulfat in 30 cc Wasser mit einer Lösung von 17,5 gr Kaliumnatriumtartrat in 30 cc Wasser, welche zuvor mit 40 gr Natronlauge versetzt ist, bereiten.

Fehling'sche Lösung erhält man durch Mischen gleicher Volume einer Kupfersulfatlösung, welche 34,63 gr Kupfersulfat in 500 cc gelöst enthält, mit einer alkalischen Seignettesalzlösung, welche man darstellt, indem man 173 gr Natriumkaliumtartrat in 400 cc Wasser löst und die Lösung mit 100 cc einer Natronlauge mischt, welche 51,6 gr Natriumhydroxyd enthält.

Antimonylkaliumtartrat, Brechweinstein.

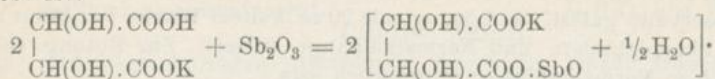


Molekulargewicht = 332,20.

Geschichtliches. Der Brechweinstein wurde 1631 von *Adrian van Mynsicht* entdeckt. *Glauber* lehrte 1648 seine Bereitung durch Kochen von Antimonoxyd mit Weinstein. Die Zusammensetzung des Brechweinsteins ermittelte 1773 *Bergman*.

Zur Darstellung des Brechweinsteins werden 4 T. reines Antimonoxyd, 5 T. Weinstein und 40 T. Wasser in einer Porzellan-

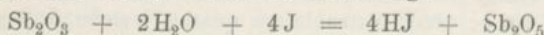
schale unter häufigem Umrühren im Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist:



Die Lösung wird kochendheiss filtriert und zur Krystallisation zur Seite gesetzt. Die Mutterlauge wird mit dem bei der Darstellung ungelöst gebliebenen Antimonoxyd auf dem Wasserbade eingedampft. Das Filtrat liefert eine zweite Krystallisation. Aus der gesättigten wässerigen Lösung des Brechweinsteins scheidet Alkohol denselben als Krystallmehl ab: **alkoholisierter Brechweinstein.**

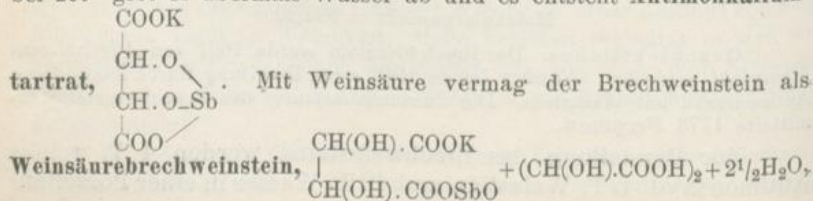
Antimonylkaliumtartrat, Brechweinstein, Tartarus stibiatus, bildet weisse rhombische Oktaëder oder ein krystallinisches Pulver. Brechweinstein verwittert allmählich, löst sich in 17 T. kaltem Wasser und in 3 T. siedendem Wasser, ist in Alkohol unlöslich und verkoht beim Erhitzen. Die wässrige, schwach sauer reagierende und widerlich süß schmeckende Lösung gibt mit Kalkwasser einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Calciumtartrat, mit Schwefelwasserstoff, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, einen orangeroten Niederschlag von Antimontrisulfid.

Zur Prüfung auf Arsen mischt man 1 gr gepulverten Brechweinstein mit 3 cc Bettendorffschen Reagens. Im Laufe einer Stunde soll die Mischung eine dunklere Färbung nicht annehmen. Die Bestimmung des Antimongehaltes lässt das D. A. B. mit einer Lösung von 0,2 gr des Brechweinsteins und 0,2 gr Weinsäure in 100 cc Wasser ausführen. Nach Zusatz von 2 gr Natriumbicarbonat und einigen Tropfen Stärkelösung sollen bis zur bleibenden Blaufärbung 12 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Jodlösung verbraucht werden. Aus der Gleichung:



folgt, dass 1 cc $\frac{1}{10}$ N. Jodlösung 0,01661 gr Brechweinstein anzeigt, 12 cc $\frac{1}{10}$ Jodlösung mithin 0,1993 gr Brechweinstein entsprechen. Die Hauptmenge des Brechweinsteins dient als Beize in der Färberei. Arzneilich werden nur geringe Mengen verwendet.

Bei 100° gibt der Brechweinstein sein ganzes Krystallwasser ab, bei 200° gibt er abermals Wasser ab und es entsteht **Antimonkalium-**



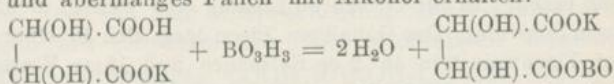
mit Weinstein zu **Weinsteinbrechweinstein**,

$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOH} \\ | \\ \text{CH(OH).COOK} \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COOSbO} \end{array}$$
zusammenzukrystallisieren. Dieses in Blättchen krystallisierende Salz findet sich als Verunreinigung des Brechweinsteins, wenn bei der Darstellung nicht alles zur Bildung des Brechweinsteins erforderliche Antimonoxyd gelöst wurde.

Im Brechweinstein lässt sich das Kalium nicht nur durch Natrium und Ammonium, sondern auch durch Erdalkali- und Schwermetalle ersetzen. So sind ein Calcium-, Baryum-, Blei-, Silber-, Eisen-, Uranylbrechweinstein bekannt. Andererseits kann auch das Antimonyl durch Boryl oder Ferryl vertreten werden, wodurch das Borylkaliumtartrat und der Eisenweinstein entstehen.

Borylkaliumtartrat,

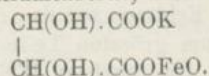
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH)COOK} \\ | \\ \text{CH(OH)COOBO} \end{array}$$
wird durch Fällen einer konzentrierten Lösung von 1 T. Borsäure, 2 T. Weinstein und 12 T. siedendem Wasser mittels Alkohol, Lösen des Niederschlags in wenig Wasser und abermaliges Fällen mit Alkohol erhalten:



Borylkaliumtartrat ist ein weisser, amorpher, nicht hygroskopischer Stoff, der sauer reagiert und schmeckt und in Wasser leicht, nicht in Alkohol löslich ist.

Tartarus boraxatus, Boraxweinstein, ist dagegen kein einheitlicher Stoff. Er wird hergestellt, indem man aus 2 T. Borax, 5 T. Weinstein und 15 T. Wasser im Wasserbade eine Lösung bereitet, welche nach der Filtration eingedampft wird, bis sie sich zu Bändern ausziehen lässt. Diese trocknet man völlig und pulverisiert sie. Boraxweinstein ist ein weisses, an der Luft feucht werdendes, sauer schmeckendes und sauer reagierendes amorphes Pulver, welches im gleichen Gewicht Wasser löslich ist.

Ferrylkaliumtartrat, Eisenweinstein.

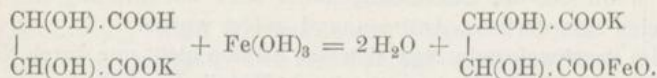


Molekulargewicht = 259,19.

Eisenweinstein ist in Form eines reinen und eines rohen Präparates in arzneilicher Anwendung.

Tartarus ferratus, Eisenweinstein, erhält man, wenn man das aus 3 T. Eisenchloridlösung erhaltene Eisenhydroxyd nach dem völligen Auswaschen mit 1 T. Weinstein und der nötigen Menge Wasser bei

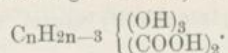
Ausschluss des Sonnenlichtes und bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur im Wasserbade erwärmt, bis es sich bis auf einen geringen Rückstand gelöst hat. Die Lösung wird alsdann filtriert, eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und an einem dunklen Orte bei sehr gelinder Wärme eingetrocknet.



Eisenweinstein bildet dünne, braunrot durchscheinende, glänzende Blättchen von fast schwarzer Farbe, von mild zusammenziehendem, kaum eisenartigem Geschmack, welche in 5 T. Wasser löslich, in Weingeist unlöslich sind. Er verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung von Karamelgeruch und hinterlässt einen stark alkalischen, eisenhaltigen Rückstand. Das Präparat ist in Wasser (1 = 20) klar und neutral löslich, die Lösung wird in der Kälte durch Natriumcarbonat nicht gefällt. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird durch Kaliumferrocyanid, nicht aber durch Kaliumferricyanidlösung gebläut. Schwefelwasserstoff erzeugt in der salzsauren Lösung eine weisse, nicht farbige Fällung von Schwefel. Der Gehalt an Eisen lässt sich in einer Lösung von 0,5 gr Eisenweinstein in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser jodometrisch bestimmen. Nach Zusatz von 1 gr Jodkalium und einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sollen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods wenigstens 18,7 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfat erforderlich werden, entsprechend einem Gehalt von mindestens 20,94 % Eisen.

Tartarus ferratus crudus, roter Eisenweinstein. 1 T. Eisenfeilsphäne wird mit 5 T. Weinstein gemengt und in einem irdenen Gefässe mit Wasser zu einem Brei angerührt, welchen man unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange bei 35–40° stehen lässt, bis es in eine gleichartige, schwarze Masse verwandelt ist und bis eine kleine davon entnommene Probe sich in Wasser zum grössten Teile zu einer grün-schwarzen Flüssigkeit löst. Dann wird die Masse an einem lauwarmen Orte getrocknet und mittelfein gepulvert. Es ist ein schmutzig grünliches, mit der Zeit braun werdendes Pulver, welches sich beim Erhitzen wie das reine Präparat verhält und in 16 T. kaltem Wasser zum grössten Teile (zu etwa 85 %) löslich ist.

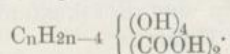
Bei der Einwirkung des feuchten Weinstens auf Eisenfeile entsteht unter Wasserstoffentwicklung zuerst weisses, in Wasser schwer lösliches **Ferrokaliuntartrat**, $\left(\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOK} \\ | \\ \text{CH(OH).COO} \end{array} \right)_2\text{Fe}$, welches durch Einwirkung des Luftsauerstoffs allmählich in das schwarz-braune leicht lösliche **Ferrykaliuntartrat** übergeführt wird.

Zweibasische, fünfatomige Säuren, Trioxydicarbonsäuren,

Trioxyglutarsäuren, $COOH.[CH(OH)]_3COOH$, entstehen bei der Oxydation von Arabinose, Xylose und Ribose.

Saccharonsäure, $COOH.CH(OH).CH(OH).C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix} COOH$, erhält man durch Oxydation von Saccharin (S. 191) mit Salpetersäure.

Trioxyadipinsäure, $C_4H_5(OH)_3(COOH)_2$, ist das Oxydationsprodukt des Metasaccharins (S. 191).

Zweibasische, sechsatomige Säuren, Tetraoxydicarbonsäuren,

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen aus verschiedenen Kohlehydraten und aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure. Die wichtigsten derselben sind:

Mannozuckersäure, $COOH.[CH(OH)]_4COOH$, in 3 optisch-isomeren Formen bekannt, die aus den 3 Mannonsäuren erhalten sind. Bei der Abscheidung aus ihren Salzen gehen sie in Dilaktone über.

Zuckersäure, $COOH.[CH(OH)]_4COOH$, ist ebenfalls in 3 optisch-isomeren Formen bekannt. Die inaktive entsteht aus inaktiver Gluconsäure, die l-Zuckersäure aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Die gewöhnliche d-Zuckersäure erhält man aus Rohrzucker, Traubenzucker und d-Gluconsäure auf demselben Wege.

Schleimsäure, $COOH[CH(OH)]_4COOH$, ist optisch inaktiv durch den symmetrischen Bau des Moleküls, daher nicht spaltbar. Sie entsteht durch Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime sowie des Milchzuckers. Sie ist in Wasser schwer löslich, lässt sich zu Traubensäure oxydieren und leicht in Furanderivate überführen.

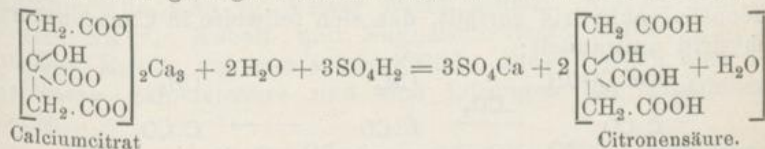
Dreibasische, vieratomige Säuren, Monoxytricarbonsäuren, Citronensäurereihe, $C_nH_{2n-2} \begin{cases} OH \\ (COOH)_3 \end{cases}$

Von den hierher gehörigen Säuren besitzt nur die Citronensäure praktisches Interesse.

stoffzutritt *Citromyces glaber*, *C. Pfefferianus*, *Penicillium luteum* oder *Mucor pyriformis* kultiviert.

Die technische Darstellung der Citronensäure geschieht ausschliesslich aus dem Saft der unreifen Citronen. Die Citronen werden noch vollkommen grün vom Baume gepflückt, enthalten dann aber nur wenig Citronensäure und relativ viel Zucker. Sie gelangen nun auf zwei bis drei Wochen in das Fermentierhaus, wo sie während dieser Zeit bei einer konstanten Temperatur von 50° gehalten werden. Hierauf setzt man die Frucht einer niedrigeren Temperatur aus, unter Umständen für einige Monate; dann erst ist sie fertig für den Markt und lässt den richtigen Säuregrad, etwa 7%, erkennen. Durch den Fermentierprozess wird gleichzeitig die anfangs sehr starke, schwammig-zähe Schale dünn. Die Hauptproduktionsorte für Citronen sind Italien, Sizilien, Spanien, die Sandwich- und Gesellschaftsinseln, Jamaica und Californien. Von dort werden nicht nur Citronen und Citronensäure, sondern auch eingedampfter Citronensaft und Calciumcitrat exportiert, die dann bei uns auf Citronensäure verarbeitet werden.

Der mit Eiweiss geklärte Citronensaft wird siedendheiss mit Kreide und schliesslich mit Kalk soweit neutralisiert, dass nur noch schwach saure Reaktion herrscht. Der entstandene dichte, krystallinische Niederschlag von Calciumcitrat wird, weil in kaltem Wasser leichter löslich, von der kochendheissen Flüssigkeit getrennt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, mit Centrifugen ausgeschleudert und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschuss in der Wärme zerlegt:



Die so erhaltene Citronensäurelösung wird im Vacuum zur Krystallisation eingedampft; die erhaltenen Krystalle krystallisiert man aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle um.

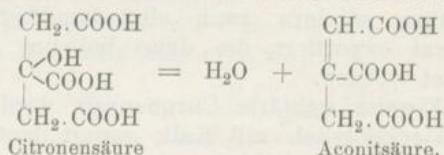
Citronensäure, Acidum citricum, Citri acidum, krystallisiert in farblosen, durchscheinenden, luftbeständigen rhombischen Prismen, welche bei gelinder Wärme verwittern, dann bei 100° das Krystallwasser vollständig abgeben und im so getrockneten Zustande bei 153–154° schmelzen. 1 T. Citronensäure ist in 0,54 T. Wasser, in 1 T. Weingeist und in etwa 50 T. Aether löslich. Eine Mischung aus 1 cc der wässrigen Lösung (1 = 10) und 40–50 cc Kalkwasser bleibt klar. Wird diese Flüssigkeit eine Minute lang gekocht, so fällt ein flockiger,

weisser Niederschlag aus, welcher sich beim Abkühlen in einem verschlossenen Gefässe innerhalb drei Stunden vollständig wieder löst (Identität).

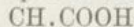
Eine Mischung aus 1 gr Citronensäure und 10 cc Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gereinigtem Mörser bereitet worden ist, darf sich höchstens gelb, nicht aber braun färben, wenn sie in einem Probierrohre eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt wird (Weinsäure).

Die wässrige Lösung (1 = 10) ist mit Baryumnitrat- und mit Ammoniumoxalatlösung auf Schwefelsäure und auf Calciumsalze zu prüfen. Zur Prüfung auf Blei wird die mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpfte Lösung von 5 gr Citronensäure in 10 cc Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser geprüft. 0,5 gr Citronensäure sollen nach dem Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

Bei 175° zerfällt die Citronensäure in Wasser und Aconitsäure:

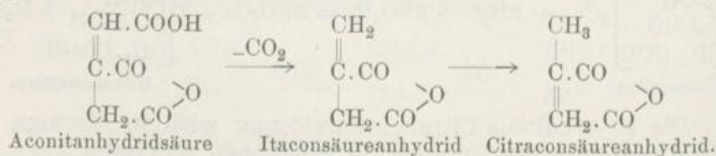


Bei höherer Temperatur spaltet sich die Aconitsäure in Wasser

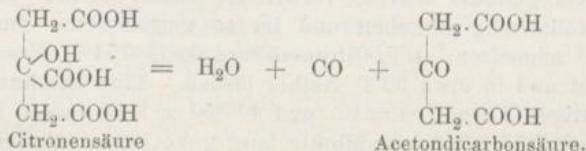


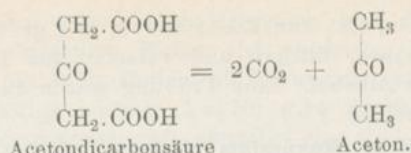
und ihre Anhydridsäure, $\begin{array}{c} \text{C}.\text{CO} \\ || \\ \text{CH}_2.\text{CO}-\text{O} \end{array}$, welche in Kohlendioxyd und

Itaconsäureanhydrid zerfällt, das sich teilweise in Citraconsäureanhydrid umwandelt:



Ein anderer Teil der Citronensäure geht bei dieser Reaktion unter Verlust von Wasser und Kohlenoxyd in Acetondicarbonsäure über, die sofort weiter in Kohlendioxyd und Aceton spaltet:





Acetondicarbonsäure entsteht aus Citronensäure auch beim Erwärmen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zur Erkennung der Citronensäure und ihrer Salze dient ihr oben bereits geschildertes Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Kalkwasser, sowie die Schwerlöslichkeit der Baryum-, Blei- und Silbercitrate.

Ferri- und Aluminiumsalze werden bei Gegenwart von Citronensäure oder Citraten durch Aetzalkalien nicht gefällt.

Succus Citri, Citronensaft, ist der ausgepresste Saft der Früchte von *Citrus Limonum*. Derselbe ist gelblich gefärbt, riecht schwach nach Citronen und schmeckt stark, aber angenehm sauer. Sein spez. Gewicht beträgt etwa 1,04. Zur Sättigung von 10 cc Citronensaft sollen wenigstens 10 cc Normalkalilauge erforderlich sein.

Citronensaure Salze, Citrate.

Die Citronensäure vermag als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen zu bilden, selten nur nimmt auch das Wasserstoffatom des alkoholischen Hydroxyls an der Salzbildung teil, wie bei dem vierbasischen Blei- und Kupfercitrat. Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich. Ebenso sind die Ferri-, Nickel-, Kobalt- und Magnesiumcitrate löslich, die der übrigen Metalle dagegen schwerlöslich. Diese werden aber von Salzsäure, Salpetersäure und den Lösungen der Alkalicitrate gelöst.

Kaliumcitrat, Kalium citricum, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K}_3 + \text{H}_2\text{O}$, erhält man in farblosen, zerfliesslichen Krystallen, wenn man eine mit Kaliumcarbonat neutralisierte Citronensäurelösung freiwillig verdunsten lässt. Die wässrige Lösung ist mit Schwefelwasserstoff, Baryumnitrat, sowie mit Salpetersäure und Silbernitrat zu prüfen.

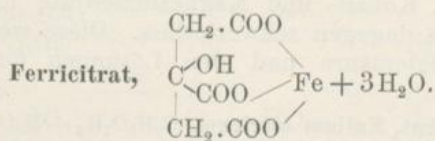
Lithiumcitrat, Lithium citricum, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert beim Verdunsten einer mit Lithiumcarbonat gesättigten 10%igen Citronensäurelösung in farblosen, luftbeständigen Prismen. Es löst sich in 5,5 T. kaltem und in 2,5 T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist. Lithiumcitrat ist mit Schwefelammonium auf Eisen und Mangan, mit Ammoniumoxalat auf Kalksalze, mit Kaliumacetat auf Weinsäure zu prüfen. Zum Nachweis von Kalium- oder Natriumsalzen äschert man

0,3 gr des Salzes ein, löst den Rückstand in je 1 gr Wasser und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol. Eine Trübung würde die gesuchten Verunreinigungen anzeigen.

Magnesiumcitrat, Magnesium citricum, $(C_6H_5O_7)_2Mg_3 + 14H_2O$. 6 T. gebrannte Magnesia, 20 T. Citronensäure und 7 T. Wasser werden in einem Porzellanmörser gemischt und zu einem Brei zerrieben, welchen man ohne Anwendung von Wärme erhitzen lässt und zu Pulver zerreibt. Das weisse Pulver besitzt einen schwach bitterlichen, nicht saueren Geschmack und ist in 2 T. Wasser klar und vollständig löslich.

Magnesium citricum effervescens, Brausemagnesia. 5 T. Magnesiumcarbonat und 15 T. Citronensäure werden mit 2 T. Wasser gemischt und bei höchstens 30° getrocknet. Der Rückstand wird zu einem mittelfeinen Pulver zerrieben und darauf mit 17 T. Natriumbicarbonat, 8 T. Citronensäure und 4 T. Zucker gemischt. Hierauf verwandelt man das Gemenge, indem man tropfenweise Weingeist zusetzt, durch sanftes Reiben in eine krümlige Masse, welche nach dem Trocknen bei gelinder Wärme durch Absieben gekörnt wird. Brausemagnesia ist weiss und löst sich in Wasser unter reichlicher Kohlensäureentwicklung langsam zu einer angenehm-säuerlich schmeckenden Flüssigkeit auf.

Magnesiumborocitrat, Magnesium boro-citricum, erhält man, wenn man 3 T. gebrannte Magnesia, 3 T. Borsäure, 10 T. Citronensäure mischt und mit 4 T. Wasser zu einem Teige anrührt. Dieser erhärtet in kurzer Zeit und wird dann zu einem Pulver zerrieben, das bereits im gleichen Gewicht Wasser löslich ist.



Molekulargewicht = 299,11.

Das aus 25 T. Eisenchloridlösung gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd wird in eine Lösung von 9 T. Citronensäure in 10 T. Wasser eingetragen und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen gelassen. Das Filtrat wird bei der gleichen Temperatur zum Syrup eingedunstet, auf Glasplatten gestrichen und getrocknet.

Ferricitrat, Ferrum citricum oxydatum, bildet dünne, durchscheinende Blättchen von rubinroter Farbe und schwachem Eisengeschmack, mit 19–20% Eisengehalt. Beim Erhitzen verkohlt es unter

Entwicklung eines eigenartigen Geruches und Hinterlassung von Eisenoxyd. In siedendem Wasser ist es leicht, in kaltem Wasser langsam, aber vollständig löslich; die Lösungen röten blaues Lakmuspapier. Die wässrige Lösung (1 = 50) wird durch Ammoniak nicht gefällt. Kaliumferrocyanid ruft zunächst eine tiefblaue Färbung hervor, auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein ebensolcher Niederschlag. Mit überschüssiger Kalilauge entsteht ein gelbroter Niederschlag; die von diesem abfiltrierte Lösung liefert, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt, in der Siedehitze die Calciumcitratfällung. Die Lösung ist mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Chlorid, mit Ferricyankalium auf Ferrosalz zu prüfen. Nach Ausfällung des Eisens mit überschüssiger Kalilauge würde im Filtrat durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure bei Gegenwart von Weinsäure bei längerem Stehen eine Krystallisation von Weinstein entstehen. Ein Alkaligehalt würde sich dadurch zeigen, dass der Glührückstand feuchtes rotes Lakmuspapier bläuen würde.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes werden 0,5 gr in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten versetzt man mit 2 gr Jodkalium und lässt eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Glase stehen. Zur Titration sollen nun 17–18 cc $\frac{1}{10}$ N. Thiosulfatlösung erforderlich sein, entsprechend 19,04–20,16% Fe.

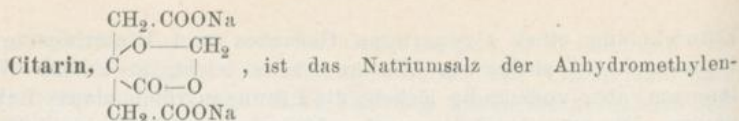
Ferriammoniumcitrat, Ferrum citricum ammoniatum, ist ein Lamellenpräparat, das man erhält, wenn man das aus 50 T. Eisenchloridlösung gefällte, gut ausgewaschene Eisenhydroxyd nebst 18 T. Citronensäure in 70 T. Wasser einträgt, bei 50° nicht übersteigender Wärme bis zur nahezu vollständigen Lösung stehen lässt, im Filtrat 9 T. Citronensäure löst, mit Ammoniak alkalisch macht und bei 50° nicht übersteigender Wärme zum Syrup verdunstet, der auf Glasplatten gestrichen und bei der gleichen Temperatur getrocknet wird.

Das Ferriammoniumcitrat bildet dünne, durchscheinende, hellrotbraune Blättchen von stechendsalzigem, hintennach schwach eisenartigem Geschmacke. Es löst sich leicht in kaltem Wasser. Die Prüfung und Gehaltsbestimmung ist ähnlich wie bei Ferrum citricum auszuführen.

Ferrum citricum effervescens, gekörntes Eisenbrausepulver, erhält man, wenn man 20 T. Ferrinatriumpyrophosphat, 35 T. Citronensäure, 45 T. Natriumbicarbonat und 100 T. Zucker mit Hilfe von Alkohol in der bei Magnesium citricum effervescens beschriebenen Weise in Körnerform bringt.

Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico bildet durchsichtige, grünlich-gelbe, in der doppelten Menge Wasser lösliche Schuppen, die man aus einer Lösung von Ferripyrophosphat in Ammoniumcitrat durch Verdunsten bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur erhält.

Silbercitrat, Itrol, $C_6H_5O_7Ag_3$, entsteht durch Vermischen von Natriumcitratlösung mit Silbernitratlösung als weisser, in kaltem Wasser nahezu unlöslicher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag.



citronensäure, die aus Citronensäure und Chlormethylalkohol in der Wärme entsteht. Chlormethylalkohol wird durch Behandeln einer konzentrierten Formaldehydlösung mit Chlorwasserstoff in der Kälte erhalten.

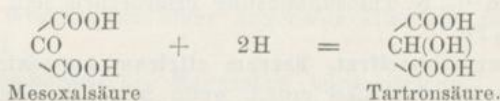
Helmitol ist das Salz der Anhydromethylencitronensäure mit Hexamethylentetramin.

Zweibasische Ketonsäuren.

Mesoxalsäure, Dioxymalonsäure, $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{COOH} \\ \text{---} \text{COOH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{HO} \begin{array}{l} \text{---} \text{COOH} \\ \text{---} \text{COOH} \end{array}$ bildet zerfliessliche Prismen, welche bei 115° schmelzen, ohne Wasser abzugeben. Sie entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure und beim Behandeln von Dibrommalonsäure mit Barytwasser oder Silberoxyd:



Durch naszierenden Wasserstoff wird sie zu Tartronsäure reduziert:



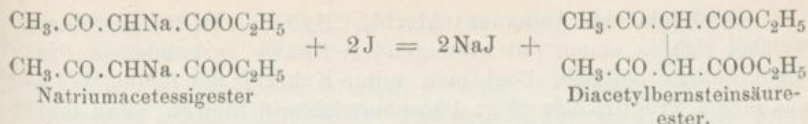
Von der Mesoxalsäure leiten sich zwei Reihen von Estern ab, die Oxomalonsäureester, $\text{CO}(\text{COOR})_2$, und die Dioxymalonsäureester, $\text{C}(\text{OH})_2(\text{COOR})_2$. Beide Reihen von Verbindungen verhalten sich zu einander wie Chloral zu Chloralhydrat.

Oxalessigsäure, Oxobernsteinsäure, Butanondisäure, $\begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht bei der Oxydation von Aepfelsäure mit Permanganat. Ihre Ester, die aus Oxalsäureester und Essigester mittels Natriumalkoholat entstehen, dienen gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen.

Acetondicarbonsäure, Pentanondisäure ist bereits S. 218 besprochen.

Dioxyweinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ oder $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, bildet bei 98° unter Zersetzung schmelzende Krystalle.

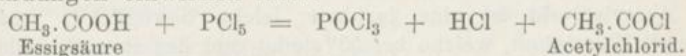
Diacetylbernsteinsäure, $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester.



J. Halogenverbindungen der Säureradikale.

Die Halogenverbindungen der Säureradikale leiten sich dadurch von den Säuren ab, dass in diesen Säurehydroxyl durch Halogen ersetzt wird.

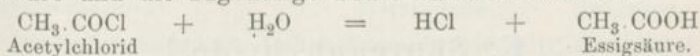
Die Chloride und Bromide entstehen, wenn man die entwässerten Säuren oder deren Alkalisalze auf Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid bezüglich die entsprechenden Bromverbindungen einwirken lässt:



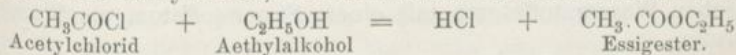
Die Jodide erhält man aus Phosphortrijodid mittels der Säureanhydride:



Die Halogenverbindungen der Säureradikale sind spezifisch schwere, stechend riechende, an der Luft rauchende, meist unzerstört destillierbare Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in Salzsäure und die zugehörige Säure zurückverwandelt:



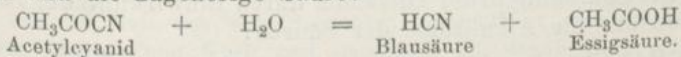
Mit Alkohol setzen sie sich zu Estern, mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Säureamiden um:



Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die Säurecyanide:



Aetzalkalien und Wasser spalten die Säurecyanide in Blausäure und die zugehörige Säure:



Dagegen führt starke Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe über, es entstehen also Ketonsäuren:

