

Azyklische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

Als Kohlenwasserstoffe bezeichnet man Verbindungen, welche, wie ihr Name schon sagt, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Je nach der Art der Bindung der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatome unterscheidet man gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Paraffine, in denen die Kohlenstoffatome gegenseitig durch eine einfache Bindung verbunden sind, z. B. $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, Äthan, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, in denen eine oder mehrere doppelte Bindungen vorkommen — die Olefine — oder dreifache Bindungen vorkommen — die Acetylene. Ein Gemenge von Paraffinen, vom Methan, CH_4 , an bis zu den höchsten, stellt das amerikanische Rohpetroleum dar, das namentlich in Pennsylvanien und in Virginien in ungeheuren Mengen vorkommt und in diesen Gegenden theils freiwillig dem Erdboden entströmt, theils durch Pumpwerke aus dem Erdinnern an die Oberfläche gehoben werden muß. Das rohe amerikanische Petroleum, eine braune, dicke Flüssigkeit, dient als wertvolles Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer Reihe von Verbindungen, die sowohl als Arzneimittel wie auch zu anderen Zwecken ausgedehnte Verwendung finden; man gewinnt nämlich durch fraktionierte Destillation des amerikanischen Petroleums, nachdem

die niederen Kohlenwasserstoffe Methan, CH_4 , Äthan, C_2H_6 , Propan, C_3H_8 , Butan, C_4H_{10} , durch Destillation entfernt sind, zunächst den Petroleumäther, Aether petrolei oder Gasolin, Kp^1 unter 50° , D^1 = etwa 0,65, bestehend aus Pentan, C_5H_{12} , und Hexan, C_6H_{14} ; weiterhin Petrolbenzin, Benzin, bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, C_7H_{16} , Oktan, C_8H_{18} ; Ligroin, Kp 90° — 120° ; der von 120° — 160° übergehende Anteil führt den Namen Putzöl, er dient vielfach als Ersatz für Terpentinöl. Das gesamte bis 150° übergehende Destillat führt den Namen Petroleumnaphtha. Der zwischen 150° bis gegen 250° übergehende Anteil findet als Leuchtpetroleum, Steinöl, Kerosin Verwendung. Von 250° bis gegen 300° destilliert das Solaröl; von 300° — 390° destillieren die Paraffinöle, die in rohem Zustande Vulkanöl oder Schmieröl heißen und die zur Gewinnung des Paraffinum liquidum dienen.

Russisches oder kaukasisches Petroleum, das sich namentlich in Baku am Kaspischen Meere findet, besteht wesentlich aus zyklischen Kohlenwasserstoffen, sog. Naphthenen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , in denen die Kohlenstoffatome zu einem Ring an-

geordnet sind, z. B.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$$
, Hepta-

methylen und den höheren Homologen. Deutsches Petroleum (Tegernsee in Bayern, Ölheim bei Hannover) und galizisches Petroleum enthalten sowohl Methankohlenwasserstoffe als auch Naphthene.

¹⁾ Kp = Kochpunkt, Siedepunkt; D = spezifisches Gewicht, Dichte; Fp , F = Schmelzpunkt.

Benzinum petrolei, Petroleumbenzin, farblose, nicht fluoreszierende, leicht entzündliche, flüchtige Flüssigkeit; K_p 50° — 75° ; $D = 0,666$ — $0,686$.

Paraffinum liquidum, Flüssiges Paraffin, das auch die Namen Paraffinöl, Vaselineöl, Mineralöl führt, wird aus den über 300° siedenden Paraffinölen (s. S. 6) des amerikanischen, russischen und galizischen Rohpetroleums gewonnen. Diese werden, nachdem die sich ausscheidenden festen Paraffine durch Pressen oder Zentrifugieren entfernt sind (s. S. 8, Belmontin), nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure und Sodalösung (oder Wasser und Kreide) behandelt und dann wiederholt unter Anwendung von Druck und Wärme mit Tierkohle entfärbt: das so gereinigte Produkt wird destilliert, das über 360° übergehende Destillat ist das Paraffinum liquidum.

Klare, farblose, nicht fluoreszierende, öartige Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack; D mindestens $0,885$.

Prüfung. Bei 360° soll es noch nicht siedend. Mit warmer konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, soll es sich nicht verändern, die Säure darf sich nur wenig bräunen (organische Verunreinigungen, Fette, Öle), mit Alkohol geschüttelt, soll dieser nicht sauer reagieren (freie Schwefelsäure infolge ungenügender Reinigung, Ölsäure).

Vaselineum, auch Mineralfett genannt, sind die aus den Rückständen der Petroleumdestillation, sowohl des amerikanischen wie auch des russischen, deutschen und galizischen Petroleums, durch das Erhitzen in eisernen Kesseln und Entfärbung gewonnenen, bei 35° — 40° schmelzenden Paraffine von weicher Konsistenz. Vaseline wurde zuerst 1875 von der Chesebrough Company in New-York in den Handel gebracht (**Vaselineum americanum**). Man unterscheidet eine gelbe, **Vaselineum flavum**, und eine weiße Vaseline, **Vaselineum album**. Vaseline besitzt im Gegensatz zum Paraffinum solidum keine kristallinische Struktur.

Vasogene oder Vasol besteht aus einem Gemenge von Paraffinum liquidum und ölsaurem Ammoniak, Naphthalan aus einem Gemisch von Vaseline mit Seife.

Paraffinum solidum, Ceresin, wird aus dem in Galizien in großen Mengen vorkommenden Ozokerit (Erd-

wachs, Neftigil) gewonnen, indem man dieses nach vorhergegangener Destillation mit überhitztem Wasserdampf ähnlich wie beim Paraffinum liquidum durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge und Tierkohle reinigt. Der natürliche Ozokerit besteht wesentlich aus Kohlenwasserstoffen, die infolge beigemengter mineralischer Verunreinigungen (Ton usw.) gelb bis braun gefärbt sind; den Namen hat das Mineral von seinem aromatischen Geruch, von ὄζω, rieche, und κηρός, Wachs; es enthält Methankohlenwasserstoffe und Olefine.

Ceresin bildet eine feste, weiße, mikrokristallinische, geruchlose Masse vom Fp 68° – 72° .

Die Prüfung erfolgt wie beim Paraffinum liquidum.

Unguentum paraffini, Paraffinsalbe, Ungt. durum, wird dargestellt aus 4 Teilen Ceresin, 5 Teilen Paraffinum liquidum und 1 Teil Wollfett.

Belmontin ist das aus den höchstsiedenden Anteilen des Petroleums sich ausscheidende und durch Zentrifugieren mit nachfolgender Reinigung gewonnene Paraffin; im indischen Petroleum ist es bis zu 40% enthalten.

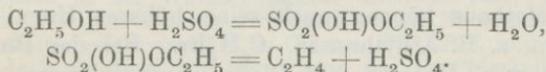
Ichthyol. Durch trockene Destillation eines in Tirol vorkommenden bituminösen, versteinerte Fische (daher der Name) enthaltenden Schiefers bekommt man ein dunkles Öl, das, mit Schwefelsäure behandelt, die Ichthyolsulfosäure, $C_{23}H_{36}S_3O_6H_2$, liefert. Das Ammoniaksalz derselben, $C_{23}H_{36}S_3O_6(NH_4)_2$, eine rotbraune Flüssigkeit, findet als Ichthyol, das Natriumsalz als Natriumichthyol Anwendung; auch das Lithium- und Zinksalz sind dargestellt.

Tumenol wird durch Behandlung eines aus bituminösen Gesteinen durch Destillation erhaltenen und gereinigten Mineralöles mit rauchender Schwefelsäure und Wasser gewonnen. Braune, in Wasser lösliche Masse, aus Sulfonen und Sulfonsäuren bestehend; mit Natrium liefert sie das Tumenolnatrium, aus dem Salzsäure die freie Tumenolsulfosäure, ein braun-schwarzes, in Wasser leicht lösliches Pulver, frei macht.

Thiolum. Wird Braunkohlenteer unter Zusatz von Ätzkalk destilliert und eine bestimmte Fraktion des Destillates nach Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge nochmals destilliert, so erhält man das Braunkohlenparaffinöl. Dieses liefert durch Erhitzen mit Schwefel und

nachfolgender Behandlung mit Schwefelsäure und dann mit Ammoniak das **Thiolum liquidum**; dicker, braun-schwarzer Balsam, in Wasser, Alkohol und Glyzerin löslich. Durch Eindampfen, Trocknen und Pulvern des Rückstandes erhält man **Thiolum siccum**, ein braunes Pulver, löslich in Wasser und in Alkohol.

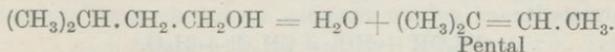
Der einfachste Kohlenwasserstoff mit doppelter Bindung, das einfachste Olefin, ist das Äthylen, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; man erhält es durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Vol. Äthylalkohol mit 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure; als Zwischenprodukt entsteht Äthylschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$.



Äthylen ist ein farbloses Gas, es ist ein Bestandteil des Leuchtgases und dient zur Darstellung von Äthylenchlorid (S. 13).

Vom Äthylen leiten sich höhere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, genau wie bei den Paraffinen, dadurch ab, daß man einen oder mehrere Wasserstoffatome durch einwertige Radikale ersetzt. Denkt man sich drei H-Atome durch drei Methylgruppen ersetzt, so kommen wir zu einem Körper von der Struktur $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, einem Amylen, dem Trimethyläthylen, das unter der Bezeichnung Pental arzneiliche Anwendung findet.

Pental wird aus dem Gärungsamylalkohol (s. S. 21), $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dargestellt, indem man auf diesen wasserentziehende Mittel, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, oder auch bei $60^\circ - 90^\circ$ kristallisierte Oxalsäure einwirken läßt:



Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 38° siedet. $D = 0,667$. In Wasser ist es unlöslich, mischbar mit Weingeist, Chloroform und Äther.

Halogenderivate.

Denkt man sich im Methan die Wasserstoffatome schrittweise durch Chlor ersetzt (substituiert), so kommt man zum Monochlormethan, Chlormethyl, CH_3Cl , Dichlormethan, Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , Trichlormethan, Chloroform, CHCl_3 , Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . Das Chlor kann man sich auch ersetzt denken durch Brom oder Jod, und an Stelle des Methans können auch seine höheren Homologen treten, z. B. Äthylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Bei der Einwirkung von Halogen auf Olefine findet dagegen eine Addition statt, z. B. $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, Äthylenchlorid.

Für die technische Darstellung dieser Verbindungen kommt die Gewinnung aus den Kohlenwasserstoffen selbst nur vereinzelt in Betracht; zu diesem Zwecke wendet man für die verschiedenen Verbindungen Verfahren an, die in ihrer Ausführung viel billiger sind und bessere Ausbeuten liefern, als die erst rein darzustellenden Kohlenwasserstoffe liefern würden.

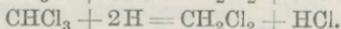
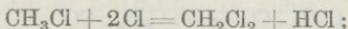
Die Halogensubstitutionsprodukte sind teils gasförmig, teils flüssig oder fest. Im Gegensatz zu den anorganischen Halogeniden läßt sich in ihnen das Halogen ohne Zerstörung des Moleküls in der Regel mit Silbernitrat nicht nachweisen.

Methylchlorid, CH_3Cl , Chlormethyl, wird durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol unter Druck dargestellt:



Farbloses Gas von süßlichem Geruch, das als Anästhetikum Anwendung findet.

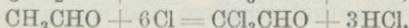
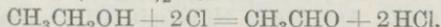
Methylenum chloratum, Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , kann entweder durch weitere Einwirkung von Chlor auf Methylenchlorid oder durch Reduktion von Chloroform mit naszierendem Wasserstoff erhalten werden:



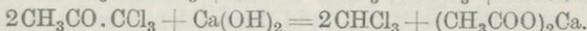
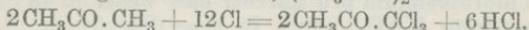
Farblose Flüssigkeit, Kp 40° , die als Anästhetikum angewendet wird.

Chloroform, CHCl_3 , Formylum trichloratum, wird nach verschiedenen Methoden dargestellt:

1. Durch Einwirkung von verdünntem Alkohol auf Chlorkalk in der Wärme; hierbei entsteht zuerst Acetaldehyd, CH_3CHO , dieser wird durch weitere Einwirkung des Chlorkalks weiter oxydiert zu Chloral, CCl_3CHO , und dieses zersetzt sich durch die Einwirkung des im Chlorkalk enthaltenen Calciumhydroxyds in Chloroform und ameisen-saures Calcium, $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$,



2. Statt Alkohol verwendet man auch Aceton, CH_3COCH_3 . Die Reaktion verläuft ähnlich, als Zwischenprodukt entsteht Trichloracetone, $\text{CH}_3\text{COCCL}_3$, und als Nebenprodukt erhält man essigsäures Calcium, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

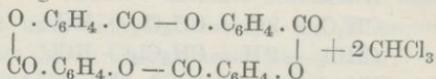


3. **Chloralchloroform**, Chloroformium e Chloralo, erhält man durch Zersetzung von Chloral, CCl_3CHO , mittels Natriumhydroxyd: $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{NaOH} = \text{CHCl}_3 + \text{HCOONa}$; als Nebenprodukt entsteht ameisen-saures Natrium.

4. Absolut reines Chloroform erhält man nach Pictet, indem man Chloroform auf etwa -100° abkühlt, wobei es kristallisiert und durch Zentrifugieren von den flüssig bleibenden Verunreinigungen getrennt werden kann, oder

5. nach Anschütz, sog. Salizylidchloroform. Tetra-

salizylid, ein Polymeres des nicht bekannten Salizylsäureanhydrids, das aus Salizylsäure mit Phosphoroxychlorid entsteht, hat die Fähigkeit, wenn es mit unreinem Chloroform zusammengebracht wird, es als Kristallchloroform aufzunehmen; die so entstandenen Kristalle, die die Zusammensetzung



haben, enthalten 33⁰/₀ Chloroform und geben, nachdem sie durch Waschen mit reinem Chloroform von den Verunreinigungen befreit sind, beim Erwärmen das reine Chloroform wieder ab. Das Tetrasalizylid selbst wird unverändert wiedergewonnen.

Das Präparat des Arzneibuches enthält der besseren Haltbarkeit wegen etwa 1⁰/₀ Alkohol; klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von süßlichem Geruch und Geschmack. Es ist sehr wenig in Wasser löslich (Aqua chloroformii), leicht löslich in Weingeist, Äther, fetten und ätherischen Ölen; Kp 60⁰—62⁰; D = 1,485—1,489.

Prüfung. Auf freie HCl (mit CHCl₃ geschütteltes Wasser soll neutral reagieren und sich mit AgNO₃ nicht trüben), freies Cl (mit Jodzinkstärkelösung, s. Bd. III), Phosgen (soll nicht erstickend riechen und nach dem Verdunsten auf Filtrierpapier keine riechenden Bestandteile hinterlassen), organische Verbindungen (beim Schütteln mit H₂SO₄ soll es diese in einer Stunde nicht färben).

Chloroformium pro narcosi darf weder in 48 Stunden konzentrierte H₂SO₄, noch in einer Stunde ein Gemisch von konzentrierter H₂SO₄ und Formaldehydlösung färben.

Aether chloratus, Äthylechlorid, Kelen, C₂H₅Cl, wird analog dem Bromäthyl dargestellt; klare, flüchtige Flüssigkeit; Kp 12⁰—12,5⁰.

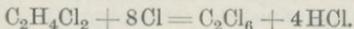
Prüfung auf HCl und P-Verbindungen wie bei Aether bromatus.

Chloräthyl ist im Spir. aetheris chlorati (S. 34) enthalten; Anesthyle-Bengué ist ein Gemisch von Methyl- und Äthylchlorid. Als Aether anaestheticus fand früher ein Gemisch von Tri-, Tetra- und Pentachloräthan Anwendung.

Aethylenum chloratum, $C_2H_4Cl_2$, Äthylenchlorid, entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor mit Äthylen, $C_2H_4 + 2Cl = C_2H_4Cl_2$. Chloroformähnliche Flüssigkeit, nicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist und in Äther; Kp 85° , D = 1,254. Es wurde von holländischen Chemikern 1795 entdeckt, woher die Bezeichnung Öl der holländischen Chemiker, *Liquor hollandicus*, rührt.

Aethylidenum chloratum, $CH_3 \cdot CHCl_2$, Äthylidenchlorid, entsteht aus Aldehyd und Phosphorpentachlorid, $CH_3CHO + PCl_5 = CH_3CHCl_2 + POCl_3$. Dem Chloroform ähnliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Äther. Kp 59° , D = 1,182.

Carboneum trichloratum, C_2Cl_6 , Dreifachchlorkohlenstoff, entsteht beim Einleiten von Chlor in Äthylenchlorid in der Hitze im Sonnenlicht bis zur Sättigung,



Man preßt nach dem Erkalten die kristallinische Masse ab und kristallisiert sie aus Alkohol um.

Farblose Kristalle, ohne Geschmack, kampferähnlich riechend, in Wasser unlöslich, in Weingeist und in Äther leicht löslich.

Bromoform, $CHBr_3$, Tribrommethan, wird ähnlich dem Chloroform durch Einwirkung von Alkohol oder Aceton auf Bromkalk dargestellt. Bromkalk, wesentlich

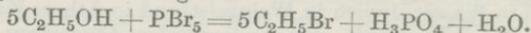
Ca $\begin{cases} OBr \\ Br \end{cases}$, gewinnt man analog dem Chlorkalk durch Ein-

tragen von Brom in Kalkmilch unter guter Kühlung. Die chemischen Reaktionen bei der Darstellung des Bromoforms sind denen bei der Darstellung des Chloroforms sehr analog.

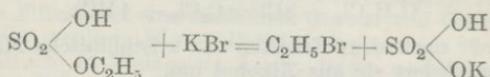
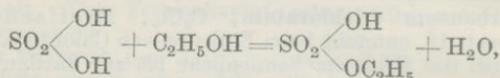
Farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack; sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist und in Äther löslich; es erstarrt beim Abkühlen mit Eis kristallinisch und ist bei 7° wieder völlig geschmolzen; D = 2,829—2,833.

Die Prüfung auf freie HBr, freies Br und fremde organische Verbindungen geschieht wie beim Chloroform (S. 12).

Aether bromatus, C_2H_5Br , Äthylbromid, Bromäthyl, wird oft durch Einwirkung von Alkohol auf Phosphorpentabromid dargestellt:



Da ein so gewonnenes Produkt unter Umständen giftig wirken kann (infolge eines Gehaltes an Phosphorverbindungen), darf für den arzneilichen Gebrauch nur ein Präparat verwendet werden, das nach der Vorschrift des Arzneibuches durch Destillation aus Alkohol, Schwefelsäure und Kaliumbromid dargestellt worden ist. Hierbei entsteht als Zwischenprodukt Äthylschwefelsäure, $SO_2(OH)(OC_2H_5)$, die sich mit dem Bromkalium zu Bromäthyl umsetzt:



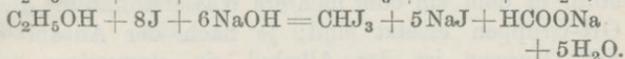
Klare, farblose, flüchtige, lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Äther lösliche Flüssigkeit; Kp 38° — 40° , $D = 1,453$ bis $1,457$.

Prüfung. Auf organische Verunreinigungen (mit konzentrierter H_2SO_4 färbt es sich in einer Stunde nicht), auf P-Verbindungen (beim Verdunsten trete kein Geruch nach Knoblauch auf), auf HBr (Schütteln mit Wasser, Prüfung mit $AgNO_3$).

Aethylenum bromatum, $C_2H_4Br_2$, Äthylenbromid, aus Äthylen und Brom, analog dem Äthylenchlorid, ist dem Chloroform ähnlich; Kp 130° , $D = 2,18$.

Jodoform, CHJ_3 , Trijodmethan, wurde 1822 von Serullas entdeckt. Es wird erhalten durch Einwirkung von Jod auf eine warme, mit Alkohol oder Aceton versetzte Lösung von Alkalihydroxyd oder -carbonat. Sehr wahrscheinlich verlaufen hierbei mehrere Reaktionen gleichzeitig nebeneinander, was schon daraus zu ersehen ist, daß noch eine Reihe von Nebenprodukten (z. B. Jodnatrium, jodsaures Natrium) entsteht und nur ein Teil des Jods in

Jodoform umgewandelt wird. Von Formeln, die diesen Prozeß erklären, seien erwähnt:



Die Ausbeute wird erhöht, wenn man in das Reaktionsgemisch Chlor einleitet; dieses macht aus dem Jodnatrium Jod frei, das dann von neuem Jodoform bildet. Neuerdings wird Jodoform in sehr reinem Zustande auch durch Elektrolyse einer mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung von Jodkalium gewonnen. Kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder ein kristallinisches gelbes Pulver von eigenartigem, an Safran erinnerndem Geruch. Fp 120°, unlöslich in Wasser, löslich in 70 Teilen kaltem, in ungefähr 10 Teilen siedendem Weingeist und in 10 Teilen Äther. Mit den Dämpfen des siedenden Wassers ist es flüchtig.

Prüfung. Auf Pikrinsäure, Chloride, HJ, Sulfate (Schütteln mit Wasser, das Filtrat soll farblos sein und nicht mit AgNO_3 und Bariumnitrat reagieren), auf nicht flüchtige Verunreinigungen (Erhitzen in einem Porzellantiegel, nicht Platintiegel).

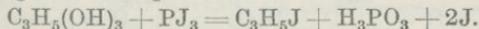
Jodoformin s. S. 32.

Dijodoform, C_2J_4 , Tetrajodäthylen, entsteht durch Addition von 2 Atomen Jod an Dijodacetylen, C_2J_2 ; gelbe Nadeln oder ein gelbes Pulver, Fp 192°, Dijodacetylen entsteht aus Acetylsilber und Jod:



Aethylum jodatium, Aether hydrojodicus, Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, aus Jod, amorphem Phosphor und Alkohol, $5\text{J} + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{P} = 5\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche; Kp 70°–75°, D = 1,97.

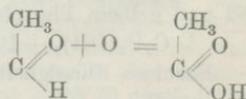
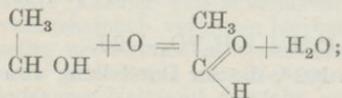
Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, erhält man aus Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, Jod und gelbem Phosphor;

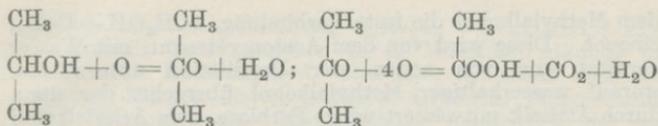


Farblose Flüssigkeit, Kp 102°, die zur Darstellung von Senfölen dient (S. 92).

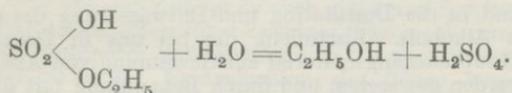
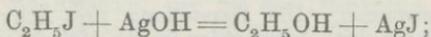
Alkohole.

Ein Alkohol ist aufzufassen als ein Kohlenwasserstoff, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt sind; je nach der Anzahl der OH-Gruppen ist der Alkohol ein einwertiger (einbasischer, einsäuriger, einatomiger) oder mehrwertiger; so ist z. B. Äthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, einwertig, Glycerin, das sich vom Propan ableitet, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dreiwertig. Ein Alkohol mit der Gruppe $-\text{CH}_2\text{OH}$ heißt ein primärer, ein solcher mit der Gruppe $=\text{CHOH}$ ein sekundärer und ein solcher mit der Gruppe $\equiv\text{C} \cdot \text{OH}$ ein tertiärer; der Äthylalkohol ist z. B. ein primärer, das Glycerin ein sekundärer-diprimärer, das Amylenhydrat (S. 21) ein tertiärer, einwertiger Alkohol. Diese drei Klassen von Alkoholen unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten bei der Oxydation; hierbei gehen die primären Alkohole in Aldehyde und weiterhin in Säuren mit gleichviel C-Atomen über; die sekundären Alkohole geben zunächst Ketone mit gleichviel C-Atomen, bei weiterer Oxydation zerfällt das Molekül; die tertiären Alkohole zerfallen sofort bei der Oxydation; so gibt z. B. der gewöhnliche Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, bei der Oxydation zunächst Acetaldehyd, CH_3CHO , dieser weiter Essigsäure, CH_3COOH , der Isopropylalkohol, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, gibt das entsprechende Keton, das Aceton, CH_3COCH_3 , das bei weiterer Oxydation unter Zerfall des Moleküls zunächst Essigsäure und zugleich Kohlendioxyd und Wasser liefert.





Aus ihren ersten Oxydationsprodukten, den Aldehyden und Ketonen, lassen sich durch Reduktion die Alkohole wieder gewinnen. Von synthetischen Methoden zum Aufbau von Alkoholen seien erwähnt die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Alkylhalogene und die Zersetzung der Alkylschwefelsäure mit Wasser.



Für die technische Darstellung der am meisten gebrauchten Alkohole kommen jedoch diese wie auch andere synthetische Methoden kaum in Betracht.

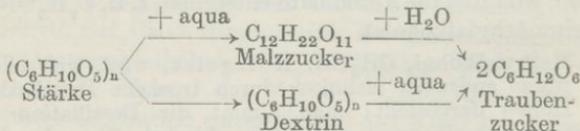
In den Alkoholen läßt sich das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Natrium bzw. Kalium ersetzen, wodurch die Alkoholate entstehen, z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, Natriumäthylalkoholat.

Methylalkohol, CH_3OH , Holzgeist, wird, wie schon sein Name andeutet, technisch durch trockene Destillation des Holzes dargestellt; man nimmt die Destillation in eisernen Kesseln vor. In dem hierbei übergehenden flüssigen Destillat, dem rohen Holzessig, finden sich neben brenzlichen, teerartigen Stoffen (6–10%) wesentlich Methylalkohol (1%), Aceton und Essigsäure (5–13%). Die Essigsäure wird durch Ätzkalk als Calciumacetat gebunden (vgl. S. 46) und Methylalkohol und Aceton abdestilliert. Das Destillat wird, nachdem es durch Ätzkalk entwässert ist, mit geschmolzenem Chlorealcium versetzt, welches mit

dem Methylalkohol die feste Verbindung, $4\text{CH}_3\text{OH} + \text{CaCl}_2$, eingeht. Diese wird von dem Aceton getrennt, mit Wasser versetzt und von neuem der Destillation unterworfen, worauf wasserhaltiger Methylalkohol übergeht, der dann durch Ätzkalk entwässert wird. Farblose, dem Äthylalkohol äußerlich sehr ähnliche Flüssigkeit; wasserfrei siedet er bei 67° ; $D = 0,814$. Er findet namentlich in der Technik Anwendung, auch zum Denaturieren von Weingeist. Bei

der Oxydation liefert er zunächst Formaldehyd, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
(S. 42), weiter Ameisensäure, HCOOH (S. 42).

Äthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Spiritus, Weingeist, wird durch die sog. alkoholische Gärung von Kohlenhydraten gewonnen. Die Darstellung des Äthylalkohols zerfällt in den Spiritusbrennereien in den Maischprozeß, die Gärung und in die Destillation und Entwässerung des entstandenen Alkohols. Kartoffeln, die bei uns in Deutschland als Hauptausgangsmaterial zur Gewinnung von Alkohol dienen, werden gewaschen und durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf in Kartoffelbrei verwandelt. Dieser wird nach dem Abkühlen mit Wasser angerührt und dann bei etwa 55° mit 5% gekeimter Gerste, Malz genannt, versetzt (eingemaischt). Durch das in dem Malz vorhandene Ferment, die Diastase, wird ein Teil der Stärke in Malzzucker und weiterhin in Traubenzucker, der Rest in Dextrin verwandelt, das ebenfalls weiter in Traubenzucker übergeht.



Die Umwandlung des Malzzuckers bzw. Dextrins in Traubenzucker heißt, weil sie mit einer Wasseraufnahme verbunden ist, Hydrolyse.

Sodann setzt man, nachdem das Ganze auf ca. 25° abgekühlt ist, Hefe zu; der Hefepilz, *Saccharomyces cerevisiae*, enthält ein Enzym, die Zymase, welches die Eigenschaft hat, Traubenzucker zu vergären, und zwar zerfällt

hierbei nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$ 1 Molekül Traubenzucker in 2 Moleküle Alkohol und 2 Moleküle Kohlendioxyd. Nebenher entstehen stets noch geringe Mengen Ester, Aldehyd, Glycerin, Bernsteinsäure und Homologe des Äthylalkohols, namentlich der sog. Gärungsamylalkohol, welcher letztere man insgesamt als Fuselöle bezeichnet.

Aus der so erhaltenen Flüssigkeit gewinnt man durch Destillation den Rohspiritus; nachdem dieser durch Behandlung mit Tierkohle gereinigt ist, gewinnt man durch fraktionierte Destillation mit Hilfe von Kolonnenapparaten direkt einen sehr reinen Spiritus von 90–92 $\frac{0}{0}$. Der zuerst übergehende Anteil, der etwas Aldehyd enthält, heißt Vorlauf; die zuletzt übergehenden Anteile, der Nachlauf, enthalten die Fuselöle; der bei der Destillation verbleibende Rückstand, die Schlempe, findet Verwendung als Viehfutter.

In neuerer Zeit ist es auch gelungen, Spiritus aus Holz darzustellen. Man führt Zellulose (Sägemehl) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker über, den man nach der Neutralisation der Säure vergären läßt. 1 Zentner Sägemehl gibt ca. 3 Liter Spiritus, 1 Zentner Stärke etwa 30 Liter.

Alkohol gibt bei der Oxydation zunächst Acetaldehyd,

$CH_3C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$, weiter Essigsäure, CH_3COOH , vgl. S. 16. Zum

Trocknen von wasserhaltigem Alkohol kann Chlorcalcium nicht Verwendung finden, da er, ähnlich wie der Methylalkohol, mit diesem eine Verbindung eingeht. Den Gehalt von mit Wasser verdünntem Alkohol an absolutem Alkohol bestimmt man mit den sog. Alkoholometern; Alkoholometer nach Richter geben die Gewichtsprocente, solche nach Tralles die Volumprocente an.

Spiritus, Weingeist, ist eine klare, farblose; flüchtige, leicht brennbare Flüssigkeit, welche eine Flamme von geringer Leuchtkraft gibt. Weingeist riecht eigentümlich, schmeckt brennend und verändert Lackmuspapier nicht. Er siedet bei 79 $^{\circ}$, $D = 0,830 - 0,834$, entsprechend 91,29 bis 90,09 Volumprozenten oder 87,35–85,80 Gewichtsprozenten Alkohol.

Prüfung. Auf Fuselöle (durch den Geruch, soll sich klar mischen mit Wasser; 10 ccm Spiritus und 0,2 ccm Kalilauge werden bis auf 1 ccm eingedampft, der Rückstand, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, darf nicht nach Fuselöl riechen), auf Melassespiritus (rote Zone beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure), Aldehyd (1 ccm KMnO_4 -Lösung soll durch 10 ccm Spiritus innerhalb 20 Minuten nicht gelb gefärbt und ammoniakalische AgNO_3 -Lösung in 12 Stunden nicht reduziert werden), Metalle (mit H_2S), Gerbstoffe (mit Ammoniak), nicht flüchtige Bestandteile (Verdunstungsrückstand), auf Aceton (von 5 ccm werde 1 ccm abdestilliert, dieses gebe mit Natronlauge und Nitroprussidnatrium keine Rotfärbung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure auch keine Violettfärbung).

Spiritus dilutus, Verdünnter Weingeist, wird einfach durch Mischen von 7 Teilen Weingeist und 3 Teilen Wasser bereitet; er enthält 68–69 Volumprocente = 60 bis 61 Gewichtsprocente Alkohol; $D = 0,892-0,896$.

Alkohol absolutus, Absoluter Alkohol, wird dargestellt, indem man 92–95%igen Spiritus durch Ätzkalk oder frisch geglühte Pottasche entwässert und unter Abschluß von feuchter Luft den Alkohol abdestilliert. In seinen äußeren Eigenschaften gleicht er vollkommen dem Spiritus; K_p 78–79°, $D = 0,796-0,797$, entsprechend 99,66–99,46 Volumprozenten oder 99,44–99,11 Gewichtsprozenten Alkohol. In bezug auf Reinheit entspreche er den an Spiritus gestellten Anforderungen.

Vinum, Wein, wird aus Traubensaft gewonnen, indem man diesen, den sog. Most, direkt vergären läßt; Zusatz von Hefe ist nicht nötig, da Hefepilze aus der Luft und von den Trauben von selbst in den Most gelangen. Die Untersuchung und Beurteilung von Wein soll sich nach dem Arzneibuch nach den bereits geltenden, allgemeinen, gesetzlichen Bestimmungen richten.

Cognac, Spiritus e vino, Weinbranntwein, ist ein durch Destillation aus Wein hergestelltes Getränk, das 37–41% Alkohol enthalten soll.

Auch aus anderen stärkehaltigen Substanzen gewinnt man alkoholische Flüssigkeiten; so erhält man bei uns durch Einmischen mit Malz, Gärung mittels Hefe und Destillation aus Roggen Kornbranntwein, in Ostindien

(Batavia) aus Reis und Palmensamen Arrak, **Spiritus Oryzae**; Rum, **Spiritus e saccharo**, wird in Westindien (Jamaika, Kuba) durch Destillation von vergorener Zuckerrohrmelasse gewonnen.

Spiritus denaturatus, Denaturierter Spiritus, ist Spiritus, der durch einen Zusatz von acetonhaltigem Methylalkohol und von Pyridinbasen ungenießbar gemacht worden ist.

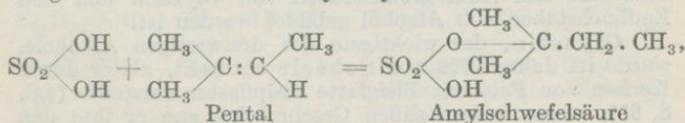
Der normale Propylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, und der primäre Isobutylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, finden sich in den Fuselölen, deren Hauptbestandteil der **Gärungsamylalkohol**, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$, bildet; dieser wird auch technisch durch fraktionierte Destillation daraus gewonnen. Ölige, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit, $D = 0,815$, $K_p 130^\circ$. Der Gärungsamylalkohol dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Baldriansäure, von Amylnitrit und von Amylenhydrat.

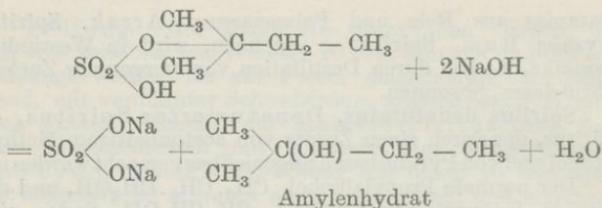
Isopral ist Trichlorisopropylalkohol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, in Wasser wenig lösliche Kristalle, die als Schlafmittel Anwendung finden.

Acetonchloroform, Chloreton, ist tertiärer Trichlorbutylalkohol, $\text{CCl}_3 \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; farblose Kristalle, $K_p 81^\circ$; in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Amylenum hydratum, Amylenhydrat, $\text{CH}_3 \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, ist tertiärer Amylalkohol. Es wird aus dem ihm isomeren Gärungsamylalkohol $\text{CH}_3 \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 - \text{CH}_2$

$- \text{CH}_2\text{OH}$ dargestellt, indem man diesen zunächst in Trimethyläthylen, Pental (S. 9) überführt. Dieses liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure Amylschwefelsäure, welche durch nachfolgende Destillation mit wässriger Natronlauge in Natriumsulfat, Amylenhydrat und Wasser zerfällt.





Es ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von kampherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, in 8 Teilen Wasser löslich, mit Weingeist, Äther, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Ölen klar mischbar. $D = 0,815\text{—}0,820$; $K_p 99^\circ\text{—}103^\circ$.

Prüfung. Auf Amylen (KMnO_4 darf in gewisser Zeit nicht entfärbt werden), Aldehyde (ammoniakalische Silbernitratlösung darf in der Wärme nicht reduziert werden).

Cetylalkohol, Name von Cetaceum, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, bildet als Palmitinsäurecetylestere den Hauptbestandteil des Walraths (S. 75); weiße, kristallinische Massen vom Schmelzpunkt 55° . Er findet unter dem Namen Äthol, Alkohol cetylicus, neuestens als äußerliches Arzneimittel Anwendung.

Cerylalkohol, Name von Cera, $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$, bildet als Cerotinsäureester den Hauptbestandteil vom chinesischen Wachs (S. 76); weiße Masse, $Fp 79^\circ$.

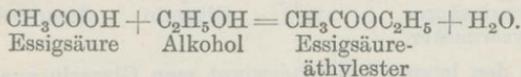
Melissylalkohol, Name von melissa, Biene, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$, kommt als Palmitinsäureester im Bienenwachs vor (S. 75); weiße Masse, $Fp 88^\circ$.

Den Übergang von den einwertigen zu dem wichtigsten dreiwertigen Alkohol, dem Glycerin, vermittelt der Glykolalkohol oder das Äthylenglykol, $\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$, dessen Name von seinem Entdecker Wurtz aus diesem Grunde auch aus den Anfangsbuchstaben von Glycerin und den Endbuchstaben von Alkohol gebildet worden ist.

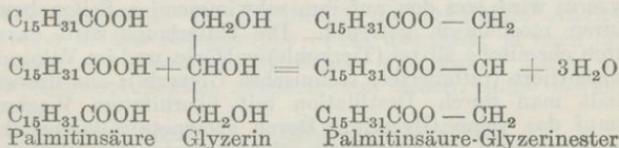
Glycerin, der wichtigste der dreiwertigen Alkohole, wurde im Jahre 1779 von Scheele entdeckt, als er durch Kochen von Fett mit Bleiglätte Bleipflaster darstellte (vgl. S. 85); wegen seines süßen Geschmackes gab er ihm den

Namen „Ölsüß“; die Bezeichnung Glycerin wurde später von Chevreul eingeführt.

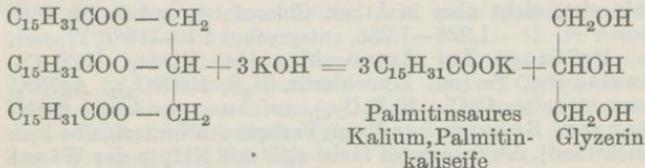
Glycerin, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, ist aufzufassen als Propan, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, in dem drei an verschiedenen C-Atomen stehende H-Atome durch drei Hydroxylgruppen ersetzt sind; da es zwei CH_2OH -Gruppen und eine CHOH -Gruppe enthält, ist es ein diprimärer — sekundärer Alkohol. Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung des Glycerins dienen die Fette und fetten Öle, vgl. S. 76, diese sind esterartige Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren, vornehmlich der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, und enthalten rund 10% Glycerin. Einen Ester kann man sich durch Vereinigung von Säure und Alkohol unter Austritt von Wasser entstanden denken, z. B.



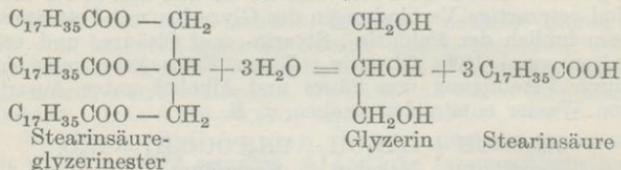
Ebenso entstehen aus dem Glycerin, denkt man sich seine drei Hydroxylgruppen durch drei Fettsäurereste ersetzt, die Fettsäureglyzerinester, eben die Fette:



Aus den Fetten kann man das Glycerin gewinnen, indem man sie durch Kochen mit Alkalilauge in die Fettsäuren und in Glycerin zerlegt; da man bei diesem Prozeß als Nebenprodukt die Seifen, die Alkalisalze der Fettsäuren, bekommt, nennt man allgemein jede Zerlegung eines Esters in Säure und Alkohol eine Verseifung; z. B.:



Vgl. auch S. 71. Früher stellte man in der Tat das Glycerin fast ausschließlich auf diese Weise dar; es war mehr Nebenprodukt bei der Seifenfabrikation, während die Seifen selbst das Hauptprodukt bildeten. Zurzeit gewinnt man es meistens durch Zerlegung von Talg und Palmkernöl mit überhitztem Wasserdampf, oder auch mit Kalkmilch, wobei man als Nebenprodukt die Calciumsalze bzw. die freien Fettsäuren selbst erhält, die man u. a. zur Darstellung von Stearinkerzen benutzt (vgl. S. 56):



In den letzten Jahren gewinnt man Glycerin auch aus Fetten, indem man diese in Gegenwart verdünnter Säuren durch in Rizinussamen vorkommende Fermente spaltet.

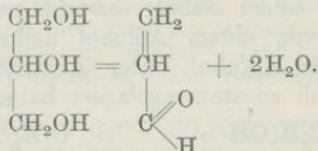
Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Rohglycerin wird von den auf ihm schwimmenden Seifen bzw. Säuren mechanisch getrennt. Die Unterlage wird dann durch chemische Mittel (Tierkohle) entfärbt und im Vakuum konzentriert (raffiniertes, technisches Glycerin); aus diesem erhält man durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf das reine Glycerin. Durch geeignete Kühlvorrichtungen gewinnt man hierbei ein sehr konzentriertes Glycerin. Das reinste Glycerin gewinnt man, indem man sehr konzentriertes Glycerin bei 0° kristallisieren läßt und die abgeschleuderten Kristalle schmilzt.

Glycerinum, Glycerin, bildet eine klare, farb- und geruchlose, süße, neutral reagierende, sirupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist, nicht aber in Äther, Chloroform und fetten Ölen löslich ist. $D = 1,225 - 1,235$, entsprechend 13—16% Wasser.

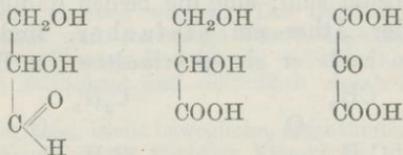
Prüfung. Auf Arsen, Metalle, H_2SO_4 , HCl , Ca , Oxalsäure, Fe (mit Zinnchlorür, H_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , Ammonoxalat, CaCl_2 , K_4FeCy_6), auf anorganische Substanzen, Rohrzucker (beim Verbrennen hinterbleibe kein Rückstand), Akrolein (es färbe sich mit NH_3 in der Wärme

nicht gelb und reduziere nicht ammoniakalische AgNO_3 -Lösung), auf Traubenzucker, NH_3 (in der Wärme färbe es sich mit Natronlauge nicht und entwickle keinen Geruch), Fettsäureester (Erwärmen von Glycerin, Wasser, $\bar{a}\bar{a}$ 50 ccm, mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH, zum Zurücktitrieren seien mindestens 4 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl nötig), Schönungsmittel (mit verdünnter H_2SO_4 färbe es sich beim Kochen nicht gelb).

Ganz reines Glycerin destilliert bei 290° unzersetzt, enthält es auch nur Spuren von Verunreinigungen, so zersetzt es sich beim Erhitzen in Akrolein, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, den Aldehyd der Akrylsäure, und in Wasser, vgl. auch Pflaster, S. 86.



Bei der Oxydation des Glycerins gehen die beiden primären Alkoholgruppen zunächst in Aldehyd-, dann in Carboxylgruppen über, während die sekundäre Alkoholgruppe in die Ketongruppe $=\text{CO}$ übergeht; je nach dem Verlauf der Reaktion ist daher eine ganze Reihe von Oxydationsprodukten möglich, von denen einige erwähnt seien:



Glycerinaldehyd Glycerinsäure Oxomalonsäure

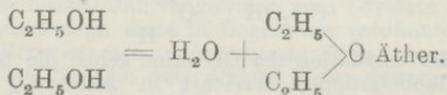
Glycerin findet als Arzneimittel wie auch technisch eine ausgedehnte Anwendung.

Von den höheren mehrwertigen Alkoholen ist der **Mannit** zu erwähnen, der sich vom Hexan, C_6H_{14} , durch Ersatz von 6 an verschiedenen C-Atomen stehenden Wasserstoffatomen durch 6 Hydroxylgruppen ableitet, es kommt ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ zu. Mannit bildet den wirk-

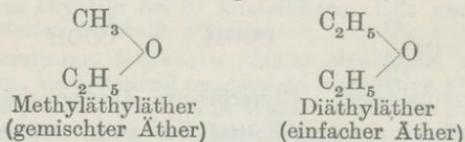
samen Bestandteil der officinellen Manna, des durch Einschnitte in die Rinde von *Fraxinus Ornus* gewonnenen, eingetrockneten Saftes. Aus Manna gewinnt man Mannit, indem man sie mit heißem Alkohol auszieht; aus dem konzentrierten Filtrat kristallisiert er in langen Nadeln, die nach dem Umkristallisieren bei 166° schmelzen. Er ist leicht löslich in Wasser und ist der wirksame Bestandteil des Sirupus Mannae. Als Nebenprodukt entsteht Mannit bei der Milchsäuregärung, s. S. 60.

Äther.

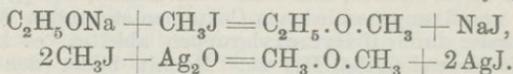
Unter einem Äther versteht man einen Körper, der sich von einem Alkohol dadurch ableitet, daß 2 Moleküle Alkohol unter Austritt von 1 Molekül Wasser sich zusammengelagert haben, z. B.



Die Äther sind mithin extramolekulare Anhydride der Alkohole. Man kann sie auch auffassen als Wasser, in welchem die Wasserstoffatome durch zwei organische Radikale ersetzt sind; sind die beiden Radikale gleich, so heißt der Äther ein einfacher, sind sie verschieden, so heißt er ein gemischter, z. B.:



Äther entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumalkoholate sowie auf trockenes Silberoxyd, z. B.:



Über die Darstellung von Äther durch Einwirkung von Alkohol auf Äthylschwefelsäure s. u.

Die Äther sind teils Gase, teils neutral reagierende Flüssigkeiten, deren Siedepunkt erheblich tiefer als der der entsprechenden Alkohole liegt. Sie sind sehr leicht entzündlich, weshalb man beim Umgehen mit Äther sehr vorsichtig sein muß; Gemische von Ätherdampf mit Luft sind sehr explosiv.

Der Äther des Arzneibuches ist der Diäthyläther, $(C_2H_5)_2O$. Er wird dargestellt, indem man zunächst aus Alkohol und Schwefelsäure Äthylschwefelsäure, $SO_2(OH)(OC_2H_5)$, bereitet und diese unter fortwährendem Zulaufenlassen von Alkohol auf einer Temperatur von 140° — 145° hält, wobei andauernd Äther überdestilliert. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

1. $SO_2(OH)_2 + C_2H_5OH = H_2O + SO_2(OH)(OC_2H_5)$,
2. $SO_2(OH)(OC_2H_5) + C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O + SO_2(OH)_2$.

Die als Nebenprodukt auftretende Schwefelsäure verbindet sich nach Gleichung 1 stets aufs neue mit dem zufließenden Alkohol zu Äthylschwefelsäure, so daß man praktisch mit einer kleinen Menge Säure eine große Menge Alkohol in Äther überführen kann. Die Erklärung für diese Reaktion im Sinne obiger Formeln ist zuerst von Williamson 1858 gegeben worden. Das Destillat, das noch Wasser, Alkohol und schweflige Säure enthält, wird zunächst mit verdünnter Sodalösung behandelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich durch Destillation rektifiziert.

Klare, farblose, leicht bewegliche, eigentümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Weingeist und fetten Ölen in jedem Verhältnis mischt. $D = 0,720$; $K_p 35^{\circ}$.

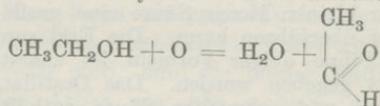
Prüfung. Auf freie Säuren, SO_2 (der Verdunstungsrückstand röte oder bleiche Lackmuspapier nicht), Aldehyd, Vinylalkohol (in Berührung mit Kaliumhydroxyd darf weder dieses noch der Äther selbst nach 1 Stunde gefärbt sein). Für *Aether pro narcosi* wird die Dauer für letztere Prüfung auf 6 Stunden ausgedehnt; auch wird er

geprüft auf H_2O_2 und Äthylperoxyd (mit KJ-Lösung darf innerhalb 3 Stunden keine Gelbfärbung auftreten), auf Aldehyd, Vinylalkohol (mit Neßlers Reagenz darf keine Färbung oder Trübung, nur eine weiße Opalescenz eintreten).

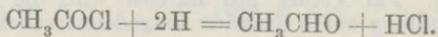
Spiritus aethereus, Ätherweingeist, Hoffmannstropfen, ist ein Gemisch aus 1 Teil Äther und 3 Teilen Weingeist; $D = 0,805 - 0,809$. Beim Schütteln von 5 cem Spir. aeth. mit 5 cem Liq. Kal. acet. müssen sich 2,5 cem ätherische Flüssigkeit absondern.

Aldehyde und ihre Derivate.

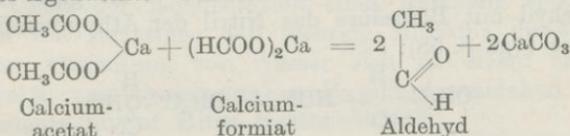
Die Aldehyde sind die ersten Oxydationsprodukte der primären Alkohole (vgl. S. 16); sie enthalten zwei Wasserstoffatome weniger als der entsprechende Alkohol und haben daher auch ihren Namen, Aldehyd = Alcohol dehydrogenatus = entwasserstoffter Alkohol (Liebig). Oxydiert man einen primären Alkohol, z. B. Äthylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so entsteht Acetaldehyd nach der Gleichung



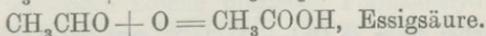
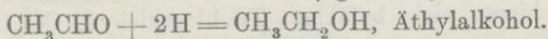
Aldehyde können dargestellt werden durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole, als Oxydationsmittel wendet man Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung an. Eine Carbonsäure, z. B. Essigsäure, läßt sich dagegen durch direkte Reduktion mit Wasserstoff nicht in den Aldehyd zurückführen, man muß in diesem Falle zunächst die Säure in ihr Chlorid, Acetylchlorid, CH_3COCl , umwandeln und dieses dann mit Wasserstoff behandeln:



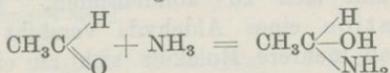
Wichtig ist die Entstehung von Aldehyden bei der trockenen Destillation eines Gemisches des Calciumsalzes irgendeiner Fettsäure mit Ameisensäure Calcium:



Die Aldehyde sind sehr reaktionsfähig; durch Reduktion lassen sie sich wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol, durch Oxydation in die entsprechende Säure umwandeln (vgl. S. 17):

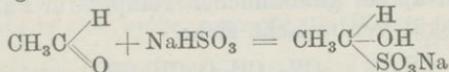


Die Aldehyde sind ferner ausgezeichnet durch ihre große Additionsfähigkeit; sie addieren Ammoniak, dabei Aldehydammoniak gebend:

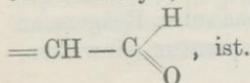


eine Reaktion, die von Döbereiner und Liebig aufgefunden worden ist. Über die Reaktion zwischen Ammoniak und Formaldehyd, die anders verläuft, s. S. 31.

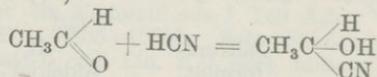
Sie addieren saures schwefligsaures Natrium, NaHSO_3 , dabei übergehend in Salze von Oxysulfonsäuren, z. B.:



Diese Reaktion wird benützt bei der Wertbestimmung des Oleum cinnamomi, dessen wesentlicher Bestandteil ein Aldehyd, der Zimtsäurealdehyd, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}$



Die Aldehyde addieren Cyanwasserstoff und liefern dabei Nitrile von Oxysäuren, aus denen die Säuren selbst dargestellt werden können; z. B. gibt Acetaldehyd mit Blausäure das Nitril der Äthylidenmilchsäure (vgl. S. 58):



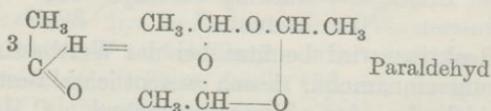
Die polyhalogensubstituierten Aldehyde haben die Eigenschaft, ein Molekül Wasser unter Bildung eines neuen Körpers zu addieren, die gewöhnlichen Aldehyde

sind hierzu nicht befähigt; Trichloraldehyd, $\text{CCl}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ geht hierbei über in Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, vgl. auch S. 33.

Die Aldehyde haben die Fähigkeit, sich zu polymerisieren und sich zu kondensieren. Unter der Polymerisation eines Aldehyds versteht man die Reaktion, daß mehrere Moleküle sich zu einem vielfachen Molekül vereinigen; so gibt Acetaldehyd,

$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$, bei Einwirkung von geringen Mengen Mineral-

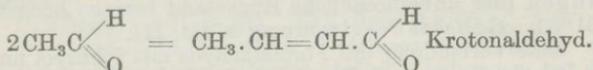
säuren (H_2SO_4 , HCl , SO_2) oder von Salzen (ZnCl_2 , CH_3COONa) bei gewöhnlicher Temperatur Paraldehyd, das Molekül verdreifacht sich:



(vgl. S. 32). Läßt man die obengenannten Reagenzien bei einer unter 0° liegenden Temperatur einwirken,

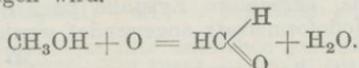
so entsteht Metaldehyd, $\left[\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]_n$.

Unter der Kondensation eines Aldehyds versteht man die Reaktion, daß mehrere Moleküle desselben unter Abspaltung von Wasser sich zu einem neuen Molekül zusammenlagern, z. B. gibt Acetaldehyd mit Salzsäure in der Hitze Krotonaldehyd:



Formaldehyd, $\text{HC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, Methylaldehyd, ist in Form

seiner wässerigen Lösung officinell: Formaldehyd solutus. Er wird technisch dargestellt, indem man Dämpfe von Methylalkohol, gemischt mit Luft, über zum Glühen erhitztes Kupfer leitet; dabei wird dieses zu Kupferoxyd oxydiert, das Kupferoxyd oxydiert dann seinerseits den Methylalkohol zu Formaldehyd, der in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird.



Formaldehyd solutus, Formalin, Formol, bildet eine klare, farblose, stechend riechende, neutrale oder sehr schwach saure, wässrige Flüssigkeit; sie enthält 35% Formaldehyd. $D = 1,079-1,081$; mit Wasser und mit Weingeist mischt sie sich in jedem Mengenverhältnis, nicht aber mit Äther. Formaldehyd hinterläßt beim Eindampfen im Wasserbade eine weiße, amorphe, in Wasser unlösliche

Masse, Paraformaldehyd, Trioxymethylen, $\left(\text{HC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)_3$. Wird

Formaldehydlösung aber erst mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann eingedunstet, so verbleibt ein weißer, kristallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand: Hexamethylentetramin,



(s. unten). Aus Silbernitratlösung scheidet Formaldehyd nach Zusatz von Ammoniak allmählich metallisches Silber ab, alkalische Kupfertartratlösung wird beim Erhitzen mit Formaldehyd unter Abscheidung eines roten Niederschlages entfärbt.

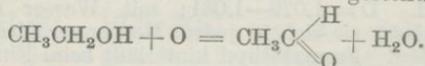
Prüfung. Auf Chloride, Sulfate, Metalle (mit AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, H_2S), auf freie Säure (1 cem Formaldehydlösung, mit einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -Kalilauge gemischt, reagiere nicht sauer), auf anorganische Verunreinigungen (der unverbrennliche Rückstand betrage höchstens $0,01\%$). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Eine Verbindung des Formaldehyds mit Ichthyol findet als Ichthoform, mit Tannin als Tannoform, Lösungen desselben mit Seife als Sapoform, Lysoform, Anwendung.

Hexamethylentetramin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Formin, Urotropin, Aminoform, Uriton, entsteht beim Eindampfen von Formaldehyd mit Ammoniak auf dem Wasserbade: $6\text{HCOH} + 4\text{NH}_3 = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Farblose Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind. Es ist eine einwertige Base.

Jodoformin, $\text{CHJ}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, entsteht durch Einwirkung einer weingeistigen Jodoformlösung auf Hexamethylentetramin; weiße, geruchlose Kristalle vom Schmelzpunkt 178° , die als Jodoformersatz angewendet werden.

Acetaldehyd, Äthylaldehyd, $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$, gewöhnlich Aldehyd genannt, wird durch Oxydation von Alkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt.



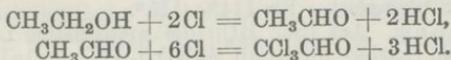
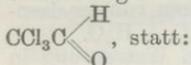
Er findet sich auch im Vorlauf der Spiritusfabrikation; leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von unangenehmem, erstickendem Geruch; Kp 21° ; durch Oxydation geht er über in Essigsäure.

Paraldehyd, $\left[\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]_3$ (Formel S. 30), entsteht aus Acetaldehyd durch Polymerisation (s. S. 30). Um ihn in reinem Zustande zu gewinnen, kühlt man nach beendigter

Reaktion die Reaktionsflüssigkeit auf 0° ab; der dadurch fest werdende Paraldehyd wird abgepreßt und dann durch Destillation rektifiziert. Klare, farblose, neutrale oder sehr schwach sauer reagierende Flüssigkeit von ätherischem, nicht stechendem Geruch und brennend kühlendem Geschmack. $D = 0,998 - 1,0$, K_p 123°—125°, Erstarrungspunkt 6°—7°. Paraldehyd löst sich in 10 Teilen Wasser zu einer Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und mit Äther mischt er sich in jedem Verhältnis.

Prüfung. Auf H_2SO_4 , HCl (mit $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$), auf Acetaldehyd (er färbe Kalilauge nicht gelb), auf Amylverbindungen (Geruch beim Verdunsten in der Wärme).

Chloralum hydratum, $CCl_3CH(OH)_2$, Chloralhydrat. Man läßt auf absoluten Alkohol Chlor einwirken, dabei findet Oxydation desselben zu Aldehyd und gleichzeitig Chlorierung des Aldehyds zu Trichloraldehyd oder Chloral,

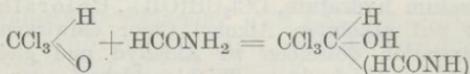


Als Zwischenprodukte entstehen jedenfalls Monochloraldehyd, CH_2ClCHO , und Dichloraldehyd, $CHCl_2CHO$; ferner entsteht noch eine ganze Reihe von Nebenprodukten, von denen erwähnt seien Chloralalkoholat, Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid. Ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daß Chlor nicht mehr absorbiert wird, so wird das Reaktionsgemisch mit dem dreifachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure destilliert, wobei das reine Chloral bei 94° überdestilliert. Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, die beim Aufbewahren zu einer festen, polymeren Verbindung sich umlagert. Bei Behandlung mit dem 10. Teile seines Gewichtes Wasser nimmt es ein Molekül Wasser auf und geht über in Chloralhydrat, $CCl_3CH(OH)_2$. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man dieses rein. Chloralhydrat bildet luftbeständige, farblose Kristalle von stechendem Geruch und schwach bitterem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther, weniger

leicht in fetten Ölen und Schwefelkohlenstoff, langsam in 5 Teilen Chloroform.

Prüfung. Auf HCl, Trichloressigsäure (Reaktion der weingeistigen Lösung, Prüfung mit AgNO_3), organische Verunreinigungen (konzentrierte H_2SO_4 darf es nicht färben), Chloralalkoholat (mit HNO_3 färbe es sich nicht gelb und entwickle in der Wärme keine gelben Dämpfe), anorganische Substanzen (Rückstand beim Verbrennen höchstens 0,1%).

Chloralum formamidatum, $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{HCONH})$, Chloralformamid, wird dargestellt, indem man Chloral mit Formamid, HCONH_2 , in molekularen Mengen miteinander mischt, wobei sich beide Körper unter Erwärmung miteinander verbinden.



Das Formamid selbst entsteht durch Erhitzen von ameisen-saurem Ammoniak: $\text{HCOONH}_4 = \text{HCONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Farblose Kristalle, löslich in 30 Teilen Wasser und in 2,5 Teilen Weingeist. Fp 114° — 115° .

Prüfung. Auf freie HCl (die weingeistige Lösung sei neutral, sie reagiere nicht mit AgNO_3), Chloralalkoholat und anorganische Verunreinigungen (es entwickle beim Erhitzen keine brennbaren Dämpfe und hinterlasse keinen Rückstand).

Spiritus Aetheris chlorati, Versüßter Salzgeist, durch Destillation von Salzsäure und Weingeist bei Gegenwart von Braunstein erhalten, enthält Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, und Chloral, CCl_3CHO , in Weingeist gelöst. Farblose Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süßlichem, brennendem Geschmack; $D = 0,838$ — $0,842$.

Butylochloralum hydratum, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, entsteht beim Einleiten von Chlor in Aldehyd; es leitet sich vom Butylaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ ab; weiße Kristalle, Fp 78° ; löslich in 20 Teilen Wasser, in Weingeist und in Äther.

Von den Aldehyden ungesättigter Alkohole sei hervor-
gehoben:

Allylaldehyd, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, **Akrolein**, ent-

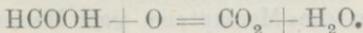
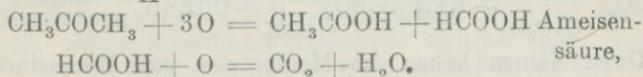
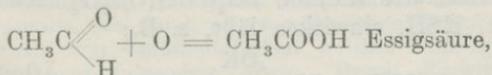
steht beim Erhitzen von Glyzerin (s. S. 25) und von Fetten (S. 78); der stechende, zu Tränen reizende Geruch, der beim Anbrennen von Fetten und bei der Darstellung des Emplastrum fuscum (S. 86) auftritt, wird durch die Bildung dieses Körpers verursacht. In reinem Zustande bildet es eine farblose, die Augen heftig angreifende Flüssigkeit.

Ketone und ihre Derivate.

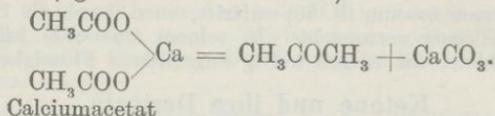
Die Ketone sind die nächsten Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole; oxydiert man einen sekundären Alkohol, z. B. den Isopropylalkohol, $\text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CH}_3$, so geht die $=\text{CHOH}$ -Gruppe über in die Gruppe $=\text{CO}$, die Ketongruppe oder Carbonylgruppe, wir erhalten das einfachste Keton, das Aceton, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_3$.



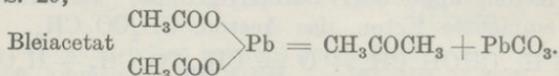
Ähnlich wie bei den Äthern (S. 26) unterscheidet man auch hier einfache Ketone und gemischte Ketone, je nachdem die beiden Radikale, welche durch die CO-Gruppe zusammengehalten werden, gleich oder verschieden sind. Ketone unterscheiden sich scharf von den Aldehyden dadurch, daß sie keine Reduktionsmittel sind und daß bei weiterer Oxydation das Molekül zerfällt; ein Aldehyd liefert bei weiterer Oxydation eine Carbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molekül, z. B. gibt Acetaldehyd glatt Essigsäure, Aceton dagegen zerfällt bei der Oxydation in Essigsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Wasser:



Umgekehrt läßt sich aus einer Säure, z. B. der Essigsäure, wieder Aceton gewinnen, indem man aus der Säure das Calciumsalz darstellt und dieses trocken destilliert (vgl. die Reaktion S. 29).



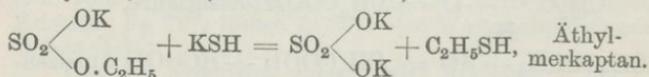
Acetonum, Spiritus pyroaceticus, CH_3COCH_3 , wird technisch in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung der Essigsäure durch trockene Destillation von Holz gewonnen, vgl. S. 46 und S. 17. Man gewinnt es auch durch Erhitzen von Calciumacetat oder Bleiacetat, vgl. S. 29;



Farblose, dünne Flüssigkeit, Kp 58°, D = 0,800; mischbar mit Wasser, Weingeist, Äther und Chloroform.

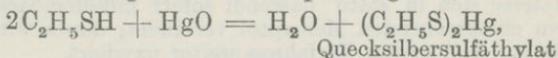
Methyläthylketon, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, und Diäthylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, sind Zwischenprodukte bei der Darstellung von Trional (S. 38) bzw. Tetronal (S. 38).

Die Ketone haben die Fähigkeit, mit den sog. Mercaptanen unter Wasseraustritt additionelle Verbindungen zu geben, die sog. Mercaptole. Ein Mercaptan ist ein Alkohol, in dem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist; sie heißen auch Thioalkohole oder Alkylsulfhydrate und werden dargestellt, indem man auf äthylschwefelsaures Kalium, $\text{SO}_2(\text{OK})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ Kaliumsulfhydrat, KSH, einwirken läßt, z. B.:



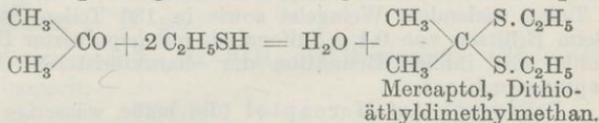
Ihren Namen haben die Mercaptane von Mercurium

captans, weil sie mit Quecksilberoxyd gut kristallisierende Verbindungen, die Mercaptide, geben,



Die Mercaptane selbst sind farblose Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch.

Läßt man auf Äthylmercaptan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, Aceton, CH_3COCH_3 , bei Gegenwart von trockenem HCl -Gas einwirken, so vereinigen sich beide Körper unter Wasserabspaltung zu dem entsprechenden Mercaptol:

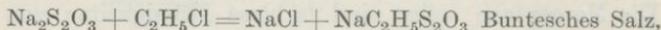


Oxydiert man dieses Mercaptol mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Essigsäure, um das frei werdende Kaliumhydroxyd zu binden, so nimmt es 4 Atome Sauerstoff auf, und wir gelangen zu einem Körper

von der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$, dem Diäthylsulfondimethylmethan oder Sulfonal. Von diesem Körper leiten sich durch Ersatz von H-Atomen durch organische Radikale homologe Sulfonale ab (s. u.).

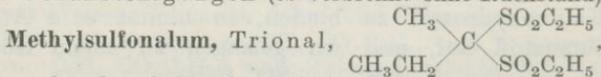
Sulfonalum, Sulfonal, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wird dargestellt entweder auf dem oben angegebenen Wege durch Einwirkung von Aceton auf Äthylmercaptan und Oxydation des entstehenden Mercaptols oder, um die Darstellung des Mercaptans, das durch seinen widerlichen Geruch die Nachbarschaft von Sulfonalfabriken weithin belästigt, zu vermeiden, auf folgendem Wege. Durch Einwirkung von Chloräthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, auf Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, stellt man zuerst äthylthioschwefelsaures Natrium (das sog. Buntische Salz) dar; läßt man auf dieses Salz bei Gegen-

wart von alkoholischer Salzsäure Aceton einwirken, so spaltet es sich in Natriumbisulfat und Mercaptan, welches letzteres sich in statu nascendi sofort mit dem Aceton zu dem entsprechenden Mercaptol verbindet; dieses wird dann wie bei dem ersten Verfahren weiter oxydiert.



Farb-, geruch- und geschmacklose prismatische Kristalle, Fp 125°—126°. Es löst sich in 500 Teilen kaltem, in 15 Teilen siedendem Wasser, in 65 Teilen kaltem und in 2 Teilen siedendem Weingeist sowie in 135 Teilen Äther. Beim Erhitzen von 0,1 g Sulfonalum mit gepulverter Holzkohle tritt infolge Reduktion der charakteristische Mercaptangeruch auf.

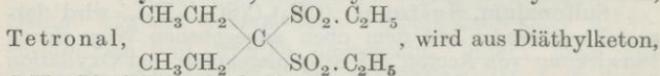
Prüfung. Auf Mercaptol (die heiße wässrige Lösung sei geruchlos, KMnO_4 darf nicht entfärbt werden), Sulfate, Chloride (mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3), anorganische Verunreinigungen (es verbrenne ohne Rückstand).



wird analog dem Sulfonal aus Methyläthylketon dargestellt. Farblose, glänzende, geruchlose Kristalltafeln, in Äther und Weingeist leicht löslich; Fp 76°. Es löst sich in 320 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser zu einer bitter schmeckenden, neutral reagierenden Flüssigkeit.

Prüfung wie beim Sulfonal.

Dimethylsulfonal, Diäthylsulfondiäthylmethan,



$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wie Sulfonal aus Aceton gewonnen. Farblose, glänzende, geruchlose Kristalltafeln oder Blätter, die bei 85° schmelzen und sich in 450 Teilen kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Weingeist und ziemlich leicht in Äther lösen. Die wässrige Lösung ist geschmacklos und reagiert neutral.

Prüfung wie beim Sulfonal.

Methonal, Dimethylsulfondimethylmethan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$, wird analog dem Sulfonal dargestellt; farblose Kristalle.

Säuren.

Die organischen Säuren sind charakterisiert durch die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, die sog. Carboxylgruppe.

Je nachdem eine Säure eine oder mehrere Carboxylgruppen enthält, ist sie eine einbasische oder mehrbasische, z. B. sind

Ameisensäure, HCOOH , und Essigsäure, CH_3COOH , einbasisch,

Oxalsäure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, Bernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$, sind

zweibasisch.

In den Säuren lassen sich außerhalb der Carboxylgruppe befindliche Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzen, so lassen sich z. B. in der Methylgruppe der Essigsäure schrittweise die H-Atome durch Chloratome ersetzen, wir kommen so zu den Halogensäuren, z. B.

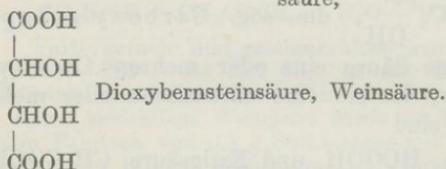
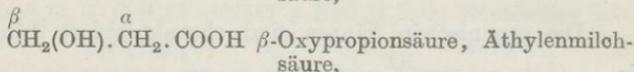
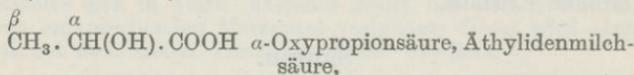
CH_2ClCOOH Monochloressigsäure,

CHCl_2COOH Dichloressigsäure,

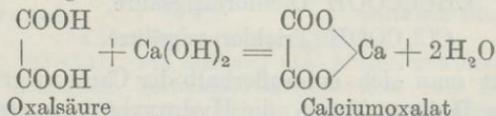
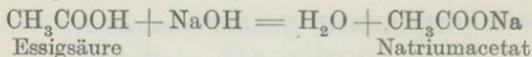
CCl_3COOH Trichloressigsäure.

Denkt man sich ein außerhalb der Carboxylgruppe stehendes H-Atom durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so kommen wir zu den Oxysäuren, die auch, da sie neben dem Charakter der Säure den eines Alkohols zeigen, Alkoholsäuren heißen; je nach der Stellung der

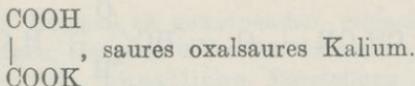
OH-Gruppe gegen die COOH-Gruppe unterscheidet man α -, β - usw. Oxysäuren; z. B.:



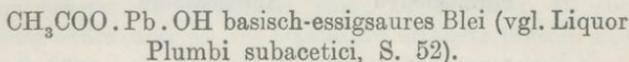
Je nach der Zahl aller in einem Molekül vorhandenen OH-Gruppen unterscheidet man nun wieder die Säuren als verschieden atomig. Die Milchsäure z. B. ist eine einbasische, zweiatomige, die Weinsäure eine zweibasische, vieratomige Säure. Ersetzt man in einer Säure die H-Atome der Carboxylgruppe durch Metalle, so kommen wir zu den Salzen, und zwar unterscheidet man auch hier genau wie in der anorganischen Chemie zwischen neutralen, sauren und basischen Salzen. Ein neutrales Salz entsteht, wenn Säure und Base sich gegenseitig neutralisieren, z. B.



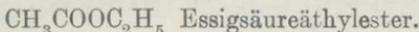
Wird in einer mehrbasischen Säure nur ein Teil der Carboxylwasserstoffatome durch Metalle ersetzt, so bekommen wir ein saures Salz, z. B.:



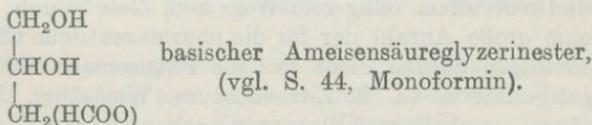
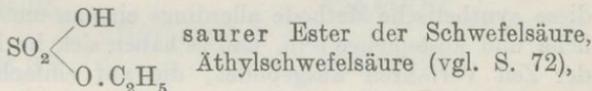
Ersetzt man umgekehrt in einer mehrwertigen Base, z. B. Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$ nur eine OH-Gruppe durch einen Säurerest, so erhält man ein basisches Salz, z. B.



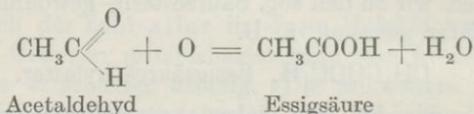
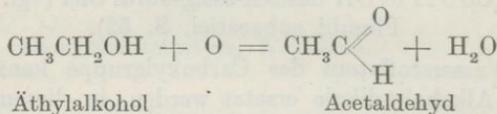
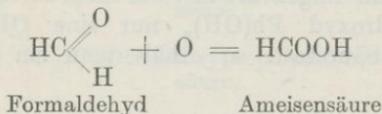
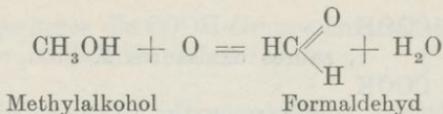
Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe kann auch durch Alkoholradikale ersetzt werden, in diesem Falle kommen wir zu den sog. Säureestern, gewöhnlich kurzweg Ester genannt, z. B.



Ähnlich wie bei den Salzen unterscheidet man auch bei den Estern neutrale, saure und basische Ester; die sauren Ester heißen auch Estersäuren. So ist der oben genannte Essigsäureäthylester ein neutraler Ester, Beispiele eines sauren und eines basischen Esters sind:



Die organischen Säuren kann man sich entstanden denken durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole, wie sich aus nachstehender Zusammenstellung ergibt (vgl. hierzu S. 16 u. S. 28).

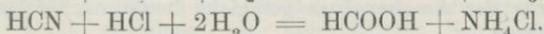
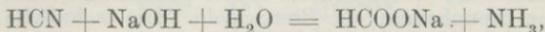


Einige organische Säuren (z. B. die Essigsäure in Form von Essig) werden auch tatsächlich technisch durch Oxydation der betr. Alkohole gewonnen (vgl. S. 48). Für die große Mehrzahl der Säuren würde diese synthetische Methode allerdings eine zu umständliche und kostspielige sein, und es haben sich im Laufe der Zeit Verfahren ausgebildet, die auf einfacherem und vor allem billigerem Wege zum Ziele führen. Für eine große Anzahl der für die pharmazeutische Chemie wichtigen Säuren dient uns die Pflanzenwelt als Ausgangsmaterial (z. B. Zitronensäure, Weinsäure, Äpfelsäure), weshalb man diese wie auch andere in Pflanzen vorkommende Säuren (z. B. Oxalsäure) als **Pflanzensäuren** bezeichnet.

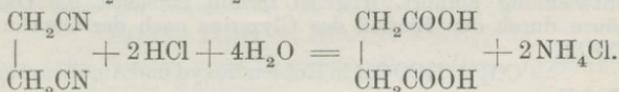
Die organische Chemie hat uns auch Methoden geliefert, mit deren Hilfe Säuren synthetisch, aus leicht

in großen Mengen zu gewinnenden, einfach gebauten Verbindungen, dargestellt werden können. Einmal ist es durch diese künstliche Darstellung ermöglicht worden, bei vielen Säuren ihre Struktur festzustellen, und dann kann man heute viele Säuren auf diesem Wege in beliebig großen Mengen darstellen, die auf anderem Wege, durch Herausarbeitung aus Pflanzen, nur schwer zu gewinnen sind; es sei hier an die Salizylsäure und an die Oxalsäure erinnert (vgl. S. 115 u. S. 63).

Eine von diesen Synthesen, die überaus wichtig ist, sei hier erwähnt: Jedes Säurenitril geht beim Erhitzen mit Alkalilauge oder rauchender Salzsäure über in eine Säure, der Stickstoff spaltet sich ab als Ammoniak; so gibt z. B. die Blausäure HCN: Ameisensäure.



Vgl. hierzu S. 87 unter Blausäure. Das vom Glykol $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ (S. 22) sich ableitende Äthylencyanid $\text{CH}_2\text{CN} - \text{CH}_2\text{CN}$ liefert Bernsteinsäure,



Man bezeichnet diese Reaktion als „Verseifung der Nitrile“.

Viele der organischen Säuren finden sich in der Natur teils frei, teils in Form ihrer Salze oder Ester, z. B. enthalten die Zitronen Zitronensäure, unreife Äpfel und andere Früchte Äpfelsäure neben ihrem Calciumsalz, die Weinbeeren freie Weinsäure neben weinsauerm Kalium und Calcium. Eine ganze Reihe von Säuren findet sich in Form ihrer neutralen Glycerin-

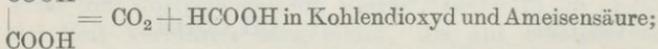
ester, der sog. Glyceride, in den Fetten und fetten Ölen (s. d. S. 76), hierzu zählen namentlich die Homologen der Essigsäure, weshalb man diese Reihe von Säuren auch die Reihe der Fettsäuren bezeichnet. Die allgemeine Formel der Fettsäuren ist $C_{n-1}H_{2n-1}COOH$. Die Wacharten enthalten ebenfalls Säuren in Form ihrer Ester.

Die niedersten Glieder der einbasischen Säuren sind flüchtig, die höheren Glieder sind fest; die mehrbasischen Säuren von der Oxalsäure an sind feste Körper.

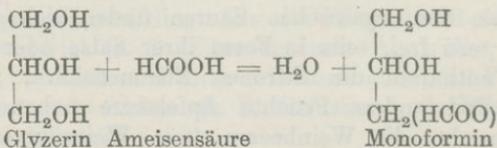
Einbasische Säuren.

Ameisensäure, $HCOOH$, findet sich fertig gebildet in den Ameisen, aus denen sie früher gewonnen wurde, und in den Brennhaaren der Brennesseln. Die technische Darstellung der Ameisensäure geschieht heute nach folgenden Verfahren.

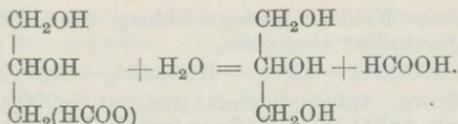
1. Durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glycerin (Berthelot). Kristallisierte Oxalsäure und Glycerin werden mit wenig Wasser auf 110° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Hierbei zerfällt zunächst die Oxalsäure durch den Einfluß des Glycerins nach der Gleichung



$COOH$ diese verbindet sich mit dem Glycerin zu Monoameisensäureglycerinester, Monoformin,



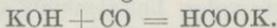
das durch das vorhandene Wasser wieder zerlegt (verseift) wird in Glycerin und Ameisensäure,



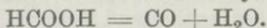
Die wässrige Ameisensäurelösung wird abdestilliert; Ameisensäure läßt sich ebensowenig wie verdünnte Essigsäure durch Eindampfen konzentrieren, da sie wie die Essigsäure mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Zur Darstellung konzentrierter Ameisensäure übersättigt man die verdünnte saure Lösung mit Bleicarbonat, dampft zur Trockene und zerlegt das völlig trockene ameisensaure Blei mit Schwefelwasserstoff.



2. Ameisensäure kann man ferner darstellen, indem man bei 200° Kohlenoxyd über Kaliumhydroxyd leitet und das dadurch entstandene ameisensaure Kalium durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt.



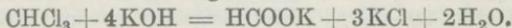
Wasserfreie Ameisensäure läßt sich direkt auch auf diesem Wege nicht gewinnen, da konzentrierte Schwefelsäure Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd spaltet.



Synthetisch entsteht Ameisensäure auch durch Einwirkung von Wasser auf Blausäure; vgl. S. 43.



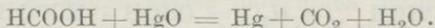
sowie beim Kochen von Chloroform (Bromoform, Jodoform) mit alkoholischer Kalilauge:



Ferner bildet sie sich bei der Oxydation von Stärkemehl mit Braunstein und Schwefelsäure.

Ameisensäure, *Acidum formicicum*, ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche stechend riecht und stark sauer schmeckt; sie enthält 24–25% HCOOH. $D = 1,061$ – $1,064$. Ameisensäure gibt mit Bleiessig einen weißen, kristallinischen Niederschlag von ameisensaurem Blei; die mit Wasser verdünnte Säure gibt beim Sättigen mit gelbem Quecksilberoxyd eine klare Lösung, welche beim Er-

hitzen unter Kohlendioxydentwicklung allmählich metallisches Quecksilber abscheidet,



Prüfung. Auf Schwefelsäure (mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), Salzsäure (mit AgNO_3), Oxalsäure (mit CaCl_2), Metalle (mit H_2S), Essigsäure (Erwärmen mit gelbem HgO — s. o. —, das Filtrat darf nicht sauer sein), auf Akrolein (nach dem Neutralisieren zeige sich kein brenzlicher oder stehender Geruch.) Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Spiritus Formicarum, Ameisenspiritus, ist eine Mischung aus 2 Teilen Ameisensäure, 13 Teilen Wasser und 35 Teilen Weingeist; klare, farblose Flüssigkeit von saurer Reaktion, die beim Schütteln mit Bleiessig Kristallfitter (Bleiformiat) abscheidet und Silbernitratlösung beim Erhitzen dunkel färbt (Abscheidung von metallischem Silber). $D = 0,894 - 0,898$.

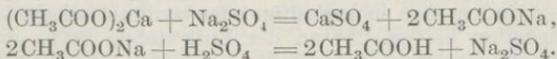
Essigsäure, CH_3COOH , wird in enormen Mengen durch trockene Destillation von Holz gewonnen. Wird Holz in eisernen Zylindern unter Luftabschluß erhitzt, der sog. trockenen Destillation unterworfen, so erhält man:

1. Gase; das Holzgas, enthaltend H , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 .

2. ein flüssiges Destillat; zuerst geht der rohe Holzessig, 40—50%, über, enthaltend Methylalkohol 1%, Essigsäure 5—13%, Aceton, teer- und harzartige Stoffe, 6—10%, wie Kreosot, Phenole, Pyridin; bei gesteigerter Hitze geht über der Holzteer, Pix liquida (S. 49) 5—8%, der sich unter dem Holzessig ansammelt, er enthält Benzol, Toluol, Xylol, Phenole, Kresole, paraffinähnliche Substanzen.

3. Holzkohle, Carbo ligni (s. Bd. I), die in der Retorte zurückbleibt, 20—30%. Die Essigsäure gewinnt man aus dem Holzessig. Man trennt diesen von dem Teer durch Rektifikation, bindet die Essigsäure an Ätzkalk und destilliert Methylalkohol und Aceton ab. Das Calciumacetat wird in Wasser gelöst; darauf gibt man Natriumsulfat hinzu, wodurch unlösliches Calciumsulfat und lösliches Natriumacetat entstehen; man filtriert von dem Gips ab, dampft die Lösung zur Trockene und erhitzt den Rückstand, das sog. Rotsalz, auf 250°, wobei die vorhandenen brenzlichen Verunreinigungen verbrennen. Aus dem durch Umkristallisieren gereinigten und wieder entwässerten Natriumacetat

wird durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure die Essigsäure frei gemacht.



Durch Zersetzung der Schwefelsäure entsteht etwas Schwefeldioxyd; um die Essigsäure hiervon zu befreien, oxydiert man es durch etwas Kaliumdichromat zu Schwefelsäure und destilliert nochmals.

Essigsäure, *Acidum aceticum*, ist eine klare, farblose, stechend sauer riechende und stark sauer schmeckende (Vorsicht!), flüchtige, in der Kälte kristallisierende Flüssigkeit, die mit Wasser, Weingeist und Äther in jedem Verhältnis mischbar ist. Sie enthält mindestens 96% reine Säure. Spez. Gewicht höchstens 1,064; Erstarrungspunkt nicht unter 9,5°. Eine Mischung aus Essigsäure und Wasser wird nach dem Neutralisieren mit Natronlauge bei Zusatz von Eisenchloridlösung tiefrot gefärbt (Ferriacetat).

Prüfung. Auf Arsen (mit Zinnchlorür), auf H_2SO_4 , HCl, Metalle (mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , H_2S), auf brenzliche Stoffe, SO_2 , Ameisensäure (KMnO_4 , darf durch die mit H_2O verdünnte Säure innerhalb 1 Stunde nicht entfärbt werden). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Die Gehaltsbestimmung der Essigsäure geschieht maßanalytisch; sie kann durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nicht erfolgen, da infolge von Hydratbildungen innerhalb gewisser Grenzen Säuren von verschiedenem Gehalt dasselbe spezifische Gewicht zeigen.

Als *Acidum aceticum glaciale*, Eisessig (wegen des Erstarrens bei 0°), bezeichnet man eine 100%ige Essigsäure.

Acidum aceticum dilutum, Verdünnte Essigsäure, soll 30% reine Säure enthalten. Man erhält sie aus dem kristallisierten, wasserhaltigen Natriumacetat mit konzentrierter Schwefelsäure. $D = 1,041$.

Prüfung wie bei der konzentrierten Essigsäure. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Acetum, Essig, ist eine verdünnte wässrige Lösung von Essigsäure. Essig kann daher einfach durch Mischen von Essigsäure mit Wasser dargestellt werden, vielfach aber gewinnt

man Essig auch durch die sog. Essigsäuregärung oder durch die Schnellessigfabrikation. Durch Gärung wird Essig gewonnen, indem man zuckerhaltige oder verdünnt-alkoholische Flüssigkeiten bei ca. 25° an der Luft stehen läßt, wobei die Essigsäuregärung (veranlaßt durch den *Bacillus aceti*) von selbst eintritt. Je nach der Natur der Ausgangsmaterialien unterscheidet man Bieressig, Weinessig, Äpfellessig, Obstessig, Malzessig, Rübenessig, Honigessig und andere Sorten. Kunstessig ist der aus Wasser und Essigsäure oder Essigessenz, wesentlich einer hochprozentigen, aromatisierten und gefärbten Essigsäure, gemischte Essig. Auszüge von Kräutern oder Gewürzen mit Essig heißen Kräuteressig, Gewürzessig.

Bei der Schnellessigfabrikation — eingeführt von Schützenbach, 1823 — läßt man in der „Essigstube“ bei 30—35° durch 3—4 m hohe Fässer, die sog. Gradierrfässer oder Essigbildner, die oben mit einem siebartig durchlöcherten Deckel, unten mit Luftlöchern, Siebboden und Abflußhahn versehen und innen mit vorher durch fertigen Essig befeuchteten Buchenholzspänen angefüllt sind, eine Mischung von Wasser, Spiritus und etwas Essig herabrieseln. Es findet durch den oben erwähnten Pilz *Bacillus aceti* bei Gegenwart von Luft eine allmähliche Oxydation des Alkohols zu Essigsäure statt; gewöhnlich läßt man die aus dem ersten Faß kommende Flüssigkeit, da die Oxydation noch nicht beendet ist, noch ein zweites und drittes Faß passieren, bis der Essig die gewünschte Konzentration erreicht hat. Nach diesem Verfahren kann der Essig mit bis 14% Säure erhalten werden: Essigsprit.

Essig bildet eine klare, fast farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von saurem Geschmack und Geruch. Er enthalte 6% Säure. Essig wird nach dem Neutralisieren mit Natronlauge durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt.

Prüfung. Auf Metalle (mit H_2S), auf Sulfate, Chloride (mit $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$; ein geringer, genau bestimmter Gehalt ist erlaubt), Nitrate (mit H_2SO_4 und $FeSO_4$); 100 g Essig sollen nach dem Verdampfen höchstens 0,5 g Rückstand hinterlassen; dieser soll weder scharf noch bitter schmecken und eine alkalisch reagierende Asche geben: Prüfung auf Gewürze, Bieressig (Hopfen), Mineralsäuren. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Acetum pyrolignosum crudum, Rohrer Holzeßig, ist das bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnene wässrige Destillat (S. 46), das neben den Hauptbestandteilen Essigsäure, Aceton und Methylalkohol noch kleine Mengen von Phenolen, Kresolen, Pyridin und brenzlichen Produkten enthält. Braune, nach Teer und Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit, aus der sich beim Aufbewahren teerartige Stoffe abscheiden; er enthalte mindestens 6% Essigsäure.

Prüfung. Auf Eisen, Sulfate, Chloride, Metalle (mit Kaliumferrocyanid, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , H_2S). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Acetum pyrolignosum rectificatum, Gereinigter Holzeßig, wird durch Destillation des vorigen Präparates gewonnen; gelbliche, brenzlich und sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, die mindestens 5% Essigsäure enthalten und Kaliumpermanganatlösung entfärben soll.

Prüfung. Auf Metalle, Chloride, Sulfate (mit H_2S , AgNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$); auf Kunstprodukte (er soll KMnO_4 entfärben). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Pix liquida, Holzteer, ist der durch trockene Destillation aus dem Holze von Nadelhölzern, namentlich der Kiefer und der Lärche — *Pinus silvestris* im mittleren Europa, *Larix sibirica* in Rußland — gewonnene Teer; dickflüssige, braunschwarze, durchscheinende, etwas körnige Flüssigkeit, in der sich bei mikroskopischer Betrachtung kleine Kristalle, vielleicht Brenzkatechin, erkennen lassen. Holzteer enthält wesentlich aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole neben harzartigen Verbindungen, er ist in absolutem Alkohol völlig, in Terpentinöl zum Teil mit braungelber Farbe löslich. In Wasser gegossen, sinkt er unter, das durch Schütteln von 1 Teil Teer mit 10 Teilen Wasser erhaltene Teerwasser ist gelblich, reagiert sauer und riecht und schmeckt nach Teer. Setzt man zu 10 ccm dieses Teerwassers 20 ccm Wasser und 2 Tropfen Eisenchloridlösung, so erhält man eine grünbraun gefärbte Flüssigkeit (Phenole). Eine Mischung aus gleichen Raumteilen Teerwasser und Kalkwasser ist dunkelbraun gefärbt (Phenole).

Teerwasser, **Aqua Picis**, wird dargestellt, indem man 2 Teile eines Gemisches aus 1 Teil Holzteer und 2 Teilen

grob gepulvertem Bimsstein mit 5 Teilen Wasser 5 Minuten lang schüttelt und dann filtriert.

Pix navalis, Schiffspech, ist das bei der Destillation des Teers zurückbleibende schwarze Harz.

Als **Pixol** findet ein durch Zusatz von Kaliseife in Lösung gebrachter Holzteer Anwendung.

Oleum rusci, Birkenteer, ist der in Rußland und Polen durch trockene Destillation von Birkenholz gewonnene braunschwarze Teer; **Oleum cadinum**, **Oleum juniperi empyreumaticum**, Kadeöl, ist der in Südfrankreich und Ungarn durch trockene Destillation des Holzes von *Juniperus oxycedrus* (spanische Ceder) gewonnene dunkelbraune Teer.

Oleum fagi empyreumaticum, Buchenholzteer, ist der aus dem Buchenholz durch trockene Destillation gewonnene schwarzbraune Teer; man gewinnt aus ihm das Kreosot (S. 110), das in ihm zu ca. 50% enthalten ist.

Salze der Essigsäure.

Natriumacetat, **Natrium aceticum**, $\text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, kann durch Neutralisation von Essigsäure mit Natriumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhalten werden. Technisch stellt man zunächst aus Holzessig und Natriumcarbonat das rohe Salz her, dampft die Lösung zur Trockene, erhitzt auf 220° – 240° , um brenzliche Stoffe zu entfernen, und kristallisiert das so erhaltene Produkt aus Wasser um.

Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Kristalle, die sich in 1 Teil Wasser, in 1 Teil siedendem und in 29 Teilen kaltem Weingeist lösen. Bei 58° schmilzt es in seinem Kristallwasser, bei längerem Erhitzen gibt es dieses vollständig ab; das wasserfreie Salz schmilzt bei 315° unzersetzt; in höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von Aceton.

Prüfung. Auf Metalle, H_2SO_4 , Ca, HCl, Fe (mit H_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Ammonoxalat, AgNO_3 , K_4FeCy_6).

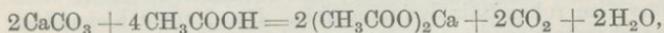
Kaliumacetat, **Essigsaures Kalium**, CH_3COOK , aus Kaliumbicarbonat mit Essigsäure; weißes, leicht feucht werdendes Salz, sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

Liquor Kalii acetici, Kaliumacetatlösung, wird durch Neutralisation von 24 Teilen Kaliumbicarbonat mit 50 Teilen verdünnter Essigsäure in der Hitze und Verdünnen der erkalteten Lösung bis zum spez. G. 1,176—1,180 erhalten; enthält $33\frac{1}{3}\%$ Kaliumacetat.

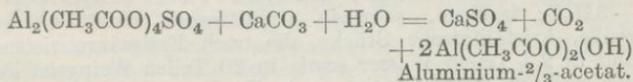
Prüfung. Auf Metalle, Sulfate, Chloride (mit H_2S , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3); die Lösung rieche nicht brenzlig.

Liquor Ammonii acetici, Ammoniumacetatlösung, wird durch Neutralisation von Ammoniakflüssigkeit mit Essigsäure in der Hitze und Verdünnen mit Wasser bis zum spez. G. 1,032—1,034 dargestellt; klare, farblose Lösung mit einem Gehalt von 15% Ammonacetat.

Liquor Aluminiumi acetici, Aluminiumacetatlösung. Aluminiumsulfat löst man in Wasser, gibt Calciumcarbonat, dann verdünnte Essigsäure hinzu und filtriert ab.



Aluminium-
 $\frac{2}{3}$ -acetat-sulfat,

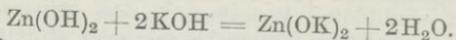


Klare, farblose Flüssigkeit, enthält 7,3—8,3% Aluminium- $\frac{2}{3}$ -acetat; $D = 1,044$ — $1,048$. Aluminiumacetatlösung riecht schwach nach Essigsäure, reagiert sauer und schmeckt süßlich zusammenziehend. Sie gerinnt beim Erhitzen im Wasserbad nach Zusatz von 0,02 Teilen Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten wieder flüssig und klar.

Prüfung. Auf As, Fe, Metalle (mit Zinnchlorür, K_4FeCy_6 , H_2S), auf $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 , MgSO_4 (mit 2 Teilen Weingeist gebe sie keinen Niederschlag). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Zincum aceticum, Zinkacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus Zinkoxyd oder Zinkcarbonat und Essigsäure. Weiße, glänzende Blättchen, in 3 Teilen kaltem, in 2 Teilen heißem Wasser löslich. Die schwach saure, wässrige Lösung wird durch Eisenchloridlösung dunkelrot gefärbt und gibt mit Kalilauge einen weißen Niederschlag, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, der im Über-

schuß des Fällungsmittels löslich ist, unter Bildung von Zinkoxydkalium:



Prüfung. Auf Metalle (mit H_2S), alkalische Erden, Alkalien (verbleiben als Glührückstand nach dem Ausfällen mit H_2S); empyreumatische Stoffe (Schwärzung mit konzentrierter H_2SO_4); auf Fe, Al, Cu (mit Ammoniak).

Plumbum aceticum crudum, Rohes Bleiacetat, Bleizucker, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Holzessig, Abdampfen und Kristallisation oder durch Überleiten heißer Essigsäuredämpfe über Bleiglätte erhalten. Weiße Massen oder Kristalle, die an der Luft verwittern und sich mit einer Schicht von Bleisubcarbonat bedecken. Durch Umkristallisieren erhält man aus dem rohen Salz das reine Salz. Den Namen Bleizucker, Saccharum Saturni, erhielt das essigsäure Blei wegen seines süßlichen Geschmackes im 14. Jahrhundert von Basilius Valentinus.

Plumbum aceticum, Bleiacetat, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$; farblose, schwach verwitternde Kristalle oder weiße, kristallinische Stücke, die nach Essigsäure riechen und in 2,3 Teilen Wasser sowie in 20 Teilen Weingeist löslich sind; die kalt gesättigte, rotes Lackmuspapier bläuende, wässrige Lösung schmeckt süßlich zusammenziehend; Schwefelwasserstoff fällt aus ihr Bleisulfid, verdünnte Schwefelsäure Bleisulfat, Jodkali Bleijodid.

Prüfung. Auf Cu, Fe (nach dem Ausfällen mit H_2SO_4 mit Ammoniak).

Liquor Plumbi subacetici, Bleiessig. 3 Teile Bleiacetat werden mit 1 Teil Bleiglätte verrieben und nach Zusatz von 0,5 Teilen Wasser im Wasserbade erhitzt, bis die gelbliche Mischung weiß oder rötlich-weiß geworden ist; dann setzt man 9,5 Teile Wasser zu und filtriert nach dem Absetzen. Bleiacetat und Bleioxyd verbinden sich bei Gegenwart von Wasser zu einem basischen Salz von der Formel $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{Pb(OH)}_2$. Bleiessig ist eine klare, farblose Flüssigkeit von süßem, zusammenziehendem Geschmack, welche Lackmuspapier bläut, aber Phenolphthaleinlösung nicht rötet. $D = 1,235 - 1,240$. Eisenchloridlösung

gibt mit Bleiessig eine rötliche Mischung, aus der sich beim Stehen ein weißer Niederschlag (PbCl_2) abscheidet, während die Flüssigkeit dunkelrot wird (Ferriacetat); durch Zusatz von 50 Teilen Wasser wird der Niederschlag wieder gelöst.

Prüfung. Auf Metalle (der Niederschlag mit Kaliumferrocyanid sei rein weiß).

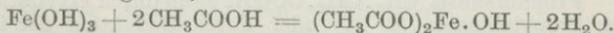
Aqua plumbi, Bleiwasser, ist eine Mischung aus 1 Teil Bleiessig und 49 Teilen destilliertem Wasser.

Goulardsches Wasser, Aqua Plumbi Goulardi, besteht aus 1 Teil Bleiessig, 45 Teilen gewöhnlichem Wasser, 4 Teilen Spiritus dilutus.

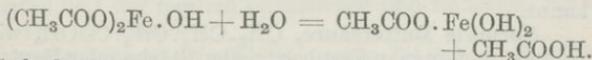
Cuprum aceticum, Essigsäures Kupfer, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure und Kristallisation erhalten; dunkelgrüne, in Wasser lösliche, giftige Kristalle.

Grünspan, Aerugo, ist basisch-essigsäures Kupfer; er kommt in zwei Sorten in den Handel. Blauer oder französischer Grünspan, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Einwirkung von gärenden, Essigsäure erzeugenden Weintrebern auf Kupferplatten; blaue Schüppchen. Grüner, deutscher, englischer, schwedischer Grünspan, $2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, aus Kupfer und Essigsäure dargestellt, bildet schwere, grüne Massen oder Kugeln. In Wasser sind beide Sorten nur zum Teil löslich, völlig löslich in Essigsäure und in Ammoniak. Das als Malerfarbe gebrauchte, sehr giftige Schweinfurter-, Neuwieder- oder Wienergrün wird durch Kochen von Grünspan und Arsenik mit Essig erhalten, es hat die Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} + \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

Der früher officinelle **Liquor ferri subacetici (acetici)** wurde dargestellt durch Lösen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in kalter, verdünnter Essigsäure;

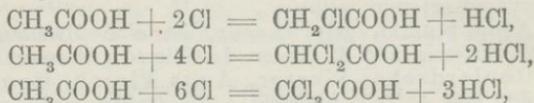


Rotbraune Flüssigkeit, $D = 1,087 - 1,091$, enthält 4,8–5% Fe. Beim Kochen zersetzt sie sich unter Abscheidung von unl. $\text{Ferri-}^{1/3}\text{-acetat}$:

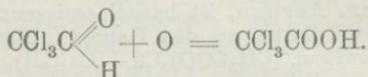


Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

In der Essigsäure sind die Wasserstoffatome der Methylgruppe ganz oder teilweise durch Chlor ersetzbar, als Reaktionsprodukte erhält man nach den Gleichungen



die Mono-, Di- oder Trichloressigsäure. Letztere, die Trichloressigsäure, erhält man in besserer Ausbeute durch Oxydation von Chloral (S. 33) mit rauchender Salpetersäure:



Monochloressigsäure, Acidum monochloraceticum, CH_2ClCOOH ; in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle, Fp 62° , Kp 178° .

Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum, CCl_3COOH , farblose, leicht zerfließliche, rhomboedrische Kristalle von schwach stechendem Geruch und stark saurer Reaktion, in Wasser, Weingeist und Äther löslich; Fp 55° , Kp gegen 195° . Sie ist ohne Rückstand flüchtig und entwickelt beim Erwärmen mit überschüssiger Kalilauge Chloroformgeruch.

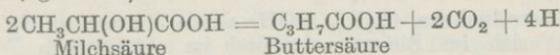
Prüfung. Auf freie HCl (mit AgNO_3). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Propionsäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, kann durch Oxydation des Propylalkohols (S. 21) oder durch Reduktion der ihr entsprechenden Oxyssäure, der officinellen Milchsäure (S. 60), erhalten werden; farblose Flüssigkeit, Kp 140° .

Buttersäure ist in zwei isomeren Modifikationen bekannt.

Normale Buttersäure, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, wird gewonnen, indem man Traubenzucker, Stärke oder Dextrin mit Wasser, faulem Käse und Kreidepulver bei 30° — 40° vergären läßt. Es entsteht zuerst durch die in dem Käse vorhandenen

Milchsäurebakterien Milchsäure, die durch die ebenfalls in dem Käse lebenden Buttersäurebakterien unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserstoff in Buttersäure übergeführt wird (vgl. S. 60).



Das Calciumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt, wodurch die Buttersäure als ölige Flüssigkeit sich abscheidet; in reinem Zustande bildet sie eine farblose Flüssigkeit, Kp 163°; mit Wasser ist sie mischbar.

Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{COOH}$, findet sich im Johannisbrot; farblose Flüssigkeit, Kp 154°, mit Wasser nicht mischbar.

Von den verschiedenen Modifikationen der Baldriansäure sei erwähnt die

Gewöhnliche oder Isobaldriansäure, **Acidum valerianicum**, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, welche sich vom Gärungsamylalkohol (S. 21) ableitet und aus ihm durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 erhalten wird. Sie findet sich in der Baldrianwurzel, aus der sie früher durch Destillation mit Wasser dargestellt wurde. Ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, in Wasser schwer löslich, Kp 175°.

Von den höheren Fettsäuren sind einige als Bestandteile der Fette und Wachsarten (S. 75, 76) von Wichtigkeit.

Capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH}$, flüssig, Kp 205°,

Caprylsäure, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{COOH}$, fest, Fp 16°,

Caprinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COOH}$, fest, Fp 30°;

alle drei Säuren finden sich im Kokosfett.

Laurinsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, weiße Nadeln, Fp 43°, findet sich als Glycerinester im Lorbeeröl.

Myristinsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, weiße Blättchen, Fp 54°, kommt als Ester vor im Oleum nucistae und im Walrat.

Palmitinsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, weiße Blättchen, Fp 62°, ist Bestandteil der meisten pflanzlichen und tierischen Fette und einiger Wachsarten.

Stearinsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, weiße Blättchen, Fp 69°, kommt namentlich in den festen Fetten vor; aus einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, das mit dem

Namen Stearin (s. unten) bezeichnet wird, bestehen die Stearinkerzen.

Arachinsäure, $C_{19}H_{39}COOH$, findet sich als Glycerid im Arachisöl, Kristalle, Fp 75° .

Cerotinsäure, $C_{25}H_{51}COOH$, weiße Blättchen, Fp 78° , findet sich im Bienenwachs und im chinesischen Wachs (Wachsarten s. S. 75).

Ungesättigte Säuren.

Durch Oxydation ungesättigter Alkohole und Aldehyde entstehen ungesättigte Säuren, genau wie aus den gesättigten Alkoholen und Aldehyden gesättigte Säuren entstehen. Als besonders wichtig sind zu nennen:

Ölsäure, **Acidum oleicum**, $C_{17}H_{33}COOH$, enthält eine doppelte Bindung. Sie findet sich namentlich in den flüssigen Fetten und Ölen neben anderen Fettsäuren als Glycerid und wird in enormen Mengen als Nebenprodukt bei der Stearin- und Glycerinfabrikation gewonnen. Fette (Talg, Palmöl) werden mit überhitztem Wasserdampf oder in neuerer Zeit durch gewisse, in Rizinussamen vorkommende Fermente zerlegt (Formel s. S. 24); die so erhaltenen freien Säuren (wesentlich Palmitin-, Stearin- und Ölsäure) werden durch Pressen zwischen schwach erwärmten Platten möglichst getrennt; das feste Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure heißt technisch **Stearin** (s. oben), die flüssige, unreine Ölsäure **Stearinöl**.

Reine Ölsäure ist ein farbloses und geruchloses Öl, an der Luft oxydiert sie sich unter Gelbfärbung. Ihr Natriumsalz findet als Eunatrol arzneiliche Anwendung.

Läßt man auf freie Ölsäure salpetrige Säure (aus Kupferschnitzeln und rauchender Salpetersäure) einwirken, so lagert sie sich in die isomere feste Elaidinsäure um; ganz ähnlich lagert sich auch der flüssige Ölsäureglyzerinester in den festen Elaidinsäureglyzerinester um. Diese sog. Elaidinreaktion findet im Arzneibuch Anwendung zum Nachweis von trocknenden Ölen neben nicht trocknenden Ölen; s. S. 57, 78 und Bd. III.

Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, findet sich als Glycerinester im Oleum ricini; salpetrige Säure führt sie in die isomere, feste Ricinelaidinsäure über.

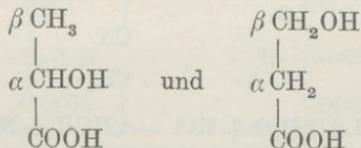
Leinölsäure, Linolsäure, $C_{17}H_{31}COOH$, und

Linoleinsäure, $C_{17}H_{29}COOH$, kommen als Glyceride im Leinöl, Mohnöl vor; sie enthalten 2 bzw. 3 Doppelbindungen und werden durch salpetrige Säure nicht verändert; vgl. S. 56 und Bd. III, Elaidinreaktion und Jodzahlbestimmung.

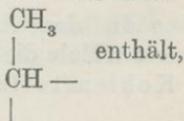
Einbasische Oxysäuren.

Oxysäuren leiten sich von den gewöhnlichen Säuren dadurch ab, daß in ihnen ein außerhalb der Carboxylgruppe stehendes Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, sie haben neben dem Charakter der Säure noch den eines Alkohols und heißen deshalb auch Alkoholsäuren.

Von der Essigsäure, CH_3COOH , ist nur eine Oxysäure möglich, die Oxyessigsäure oder Glykolsäure, $CH_2OH.COOH$; bei der Propionsäure hingegen, CH_3-CH_2-COOH , sind zwei Fälle möglich, je nachdem wir die OH-Gruppe in die CH_2 - oder in die CH_3 -Gruppe einfügen, kommen wir zu zwei isomeren Oxysäuren, den sog. Milchsäuren:

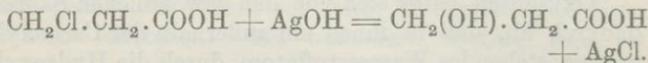
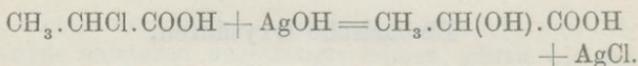


Erstere, die α -Oxypropionsäure, ist die officinelle Milchsäure; weil sie die Äthylidengruppe

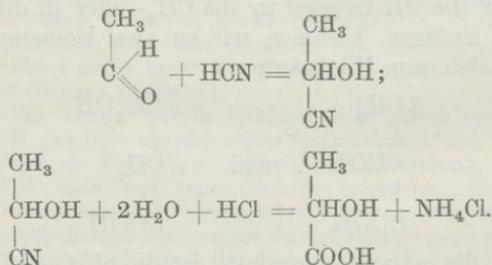


Äthylidenmilchsäure genannt; die β -Oxypropionsäure enthält die Äthylengruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{CH}_2 - \end{array}$ und heißt Äthylenmilchsäure.

Beide Säuren können synthetisch dargestellt werden, indem man auf α - bzw. β -Chlorpropionsäure feuchtes Silberoxyd einwirken läßt:

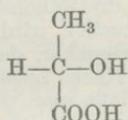


Auf eine wichtige synthetische Darstellung der Äthylidenmilchsäure ist schon früher (S. 30) hingewiesen worden. Addiert man an ein Molekül Acetaldehyd ein Molekül Blausäure, so bekommt man das Nitril der Äthylidenmilchsäure, das beim Kochen mit Wasser und Salzsäure unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in die Milchsäure übergeht:



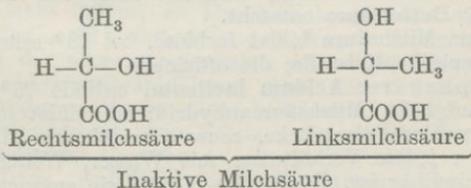
In der Äthylidenmilchsäure begegnet uns zum ersten Male die Erscheinung des sog. asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Man versteht darunter ein sol-

ches Kohlenstoffatom, dessen 4 Valenzen an 4 unter sich verschiedene Atomgruppen gebunden sind. Klar tritt dies hervor, wenn wir das Milchsäuremolekül in folgender Art formulieren:



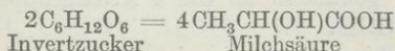
Das zentrale C-Atom ist, wie jetzt deutlich zu erkennen ist, gebunden an die 4 Atomgruppen CH_3 , H, OH und COOH.

Alle Verbindungen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, wirken auf die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes ein, und zwar lenken sie dieselbe ab entweder nach rechts oder nach links, sie heißen deshalb optisch aktiv. Durch Vereinigung gleicher Mengen von rechts- und linksdrehenden Verbindungen wird diese ablenkende Wirkung aufgehoben, und man erhält die sog. inaktive Verbindung. Diese Verhältnisse, die auf einer verschiedenen Lagerung der Atome im Molekül beruhen, lassen sich veranschaulichen durch die Formeln:



Die Rechtmilchsäure heißt auch Paramilchsäure und, weil sie in der Fleischflüssigkeit vorkommt Fleischmilchsäure.

Die officinelle Milchsäure, *Acidum lacticum*, ist die inaktive Milchsäure, deren Molekül sich also aus 1 Molekül Rechtsmilchsäure und 1 Molekül Linksmilchsäure zusammensetzt. Sie kann synthetisch aus Acetaldehyd und Blausäure (s. S. 58) erhalten werden, praktisch wird sie im großen aus Rohrzucker durch die Milchsäuregärung gewonnen. Rohrzucker oder Rübenzucker wird in wässriger Lösung durch Weinsäure in Invertzucker, der gärungsfähig ist, umgewandelt (invertiert). Nach Zusatz von saurer Milch, Käse und Zinkoxyd überläßt man das Ganze bei 30°—40° 8 Tage lang sich selbst; es tritt Milchsäuregärung ein, deren Beendigung daran erkannt wird, daß die Masse zu einem dicken Brei erstarrt:



Läßt man die Masse zu lange gären, so zersetzt sich die Milchsäure unter Bildung von Buttersäure (s. S. 55). Das Zinkoxyd ist zur Bindung der freien Säure nötig, da diese in freiem Zustande die Wirksamkeit der Bakterien, *Bacillus acidilactici*, aufhebt. Das Zinksalz wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das die Milchsäure enthaltende Filtrat eingedampft. Nebenher entsteht stets etwas Mannit (S. 25), von dem man die Milchsäure durch Ausschütteln mit Äther, in dem Mannit unlöslich ist, trennt.

An Stelle von Zinkoxyd läßt sich auch Natriumbicarbonat, Eisenpulver oder Calciumcarbonat anwenden. An Stelle von Käse verwendet man jetzt auch die reinen Milchsäure- bzw. Buttersäurebazillen, wodurch dann nur Milchsäure oder nur Buttersäure entsteht.

Reine Milchsäure bildet farblose, bei 18° schmelzende, hygroskopische Kristalle; die officinelle

Milchsäure, *Acidum lacticum*, enthält 75% Milchsäure und 15% Milchsäureanhydrid; sie bildet eine farblose, geruchlose, sirupdicke, sauer schmeckende Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnisse mit Wasser, Weingeist und Äther mischbar ist, $D = 1,210-1,220$; sie entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumpermanganatlösung Aldehydgeruch, verkohlt beim Erhitzen und verbrennt mit leuchtender Flamme,



Prüfung. Auf Essigsäure, Buttersäure (durch den Geruch beim Erwärmen), Zucker (keine Schwärzung mit konzentrierter H_2SO_4), auf Metalle, Sulfate, Chloride, Ca (mit H_2S , $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Ammonoxalat), Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure (überschüssiges Kalkwasser darf die Säure weder in der Kälte noch beim Erhitzen trüben), auf Mannit, Glycerin (Trübung mit Äther), anorganische Salze (soll ohne Rückstand verbrennen).

Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Die inaktive Gärungsmilchsäure läßt sich durch Darstellung des Strychninsalzes in ihre optisch aktiven Komponenten zerlegen, das Strychninsalz der Linkssäure ist in Wasser schwer, das der Rechtssäure leicht löslich; hat man durch wiederholtes Umkristallisieren die Salze rein erhalten, kann man aus diesen die beiden Säuren auch rein erhalten.

Milchsaures Natrium, **Natrium lacticum**, $C_3H_5O_3Na$, bildet weiße, zerfließliche Massen.

Milchsaures Zink, **Zincum lacticum**, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, bildet weiße Kristalle; in Alkohol ist es unlöslich.

Milchsaures Magnesium, **Magnesium lacticum**, $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3H_2O$, ist in Wasser schwer löslich.

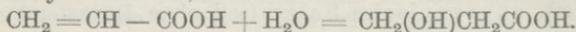
Milchsaures Silber, **Argentum lacticum**, Actol, $C_3H_5O_3Ag + H_2O$, aus Silbercarbonat und Säure; weiße, in Wasser lösliche Nadeln.

Ferrum lacticum, Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, wird durch Umsetzen einer alkoholischen Lösung von milchsaurem Natrium oder Calcium mit Eisenchlorür- oder Ferrosulfatlösung erhalten. Grünlich-weiße Krusten oder ein kristallinisches Pulver; es löst sich langsam in 40 Teilen kaltem oder in 12 Teilen siedendem Wasser, kaum in Weingeist. In der sauer reagierenden wässrigen Lösung wird durch Kaliumferricyanidlösung eine dunkelblaue, durch Kaliumferrocyanidlösung eine hellblaue Fällung erzeugt; Ferrolactat verkohlt beim Erhitzen unter Verbreitung eines karamelähnlichen Geruches.

Prüfung. Auf Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure (mit Bleiacetat), Metalle, Ferrisalz (mit H_2S in salzsaurer Lösung), H_2SO_4 , HCl (mit $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$), auf Zucker (mit Fehlingscher Lösung nach der Inversion durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4), Zucker, Gummi,

Weinsäure (Schwärzung und Gasentwicklung mit konzentrierter H_2SO_4). Eisenbestimmung s. Bd. III.

Äthylmilchsäure, $CH_2(OH).CH_2.COOH$, entsteht aus β -Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd (S. 58) und aus Acrylsäure, $CH_2=CH-COOH$, beim Kochen mit Natronlauge unter Wasseraufnahme, weshalb sie auch Hydracrylsäure heißt,



Sirupartige Flüssigkeit.

Zweibasische Säuren.

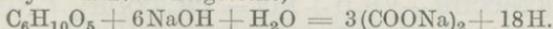
Die zweibasischen Säuren enthalten zwei Carboxylgruppen; ähnlich wie bei den einbasischen Säuren kennt man auch von ihnen Oxysäuren, entstanden durch Ersatz von außerhalb der Carboxylgruppe stehenden Wasserstoffatomen durch die OH-Gruppe.

Vor der Besprechung einzelner Säuren sei eine tabellarische Übersicht über die wichtigsten gegeben.

$\begin{array}{c} COOH \\ \\ COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \cdot COOH \\ \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$
Oxalsäure	Malonsäure	Äthylbernsteinsäure
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} CH(OH) \cdot COOH \\ \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH(OH) \cdot COOH \\ \\ CH(OH) \cdot COOH \end{array}$
Äthylidenbernsteinsäure	Monooxybernsteinsäure Äpfelsäure	Dioxybernsteinsäure Weinsäure

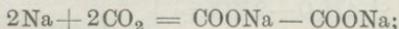
Äpfelsäure und Weinsäure enthalten, ähnlich wie die Milchsäure (S. 59) ein bzw. zwei asymmetrische C-Atome und treten daher in optisch-aktiven Formen auf; genaueres siehe bei den Säuren selbst.

Oxalsäure, *Acidum oxalicum*, $\text{COOH}-\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$, findet sich in Form von Salzen in einigen Pflanzen — so als saures Kaliumsalz im Sauerklee, als Calciumsalz in der Rhabarberwurzel —, aus denen sie auch zuerst dargestellt wurde. Sie wird technisch durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Gemisch von Kalium- und Natriumhydroxyd bei 275° dargestellt;



Aus der Schmelze kristallisiert nach dem Lösen in Wasser und Eindampfen Natriumoxalat, Kaliumcarbonat bleibt in Lösung. Man führt das Natriumsalz durch Kalkmilch in das Calciumsalz über und zerlegt dieses mit Schwefelsäure.

Reine Oxalsäure gewinnt man durch Oxydation von Rohrzucker mit Salpetersäure, woher die heute noch gebräuchliche Bezeichnung Zuckersäure rührt. Oxalsäure entsteht auch durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natrium in der Hitze:



ferner durch Glühen von Natriumformiat mit Soda:



Oxalsäure kristallisiert mit 2 Molekülen Wasser in farblosen Kristallen, die schon bei 70° ihr Kristallwasser vollständig abgeben. Beim Erhitzen für sich oder mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in CO_2 , CO und H_2O . Oxalsäure ist in Wasser im Verhältnis 1:10 löslich und dient in der Maßanalyse als Ursubstanz zur Einstellung von Laugen und Kaliumpermanganatlösung (von Mohr empfohlen; siehe Bd. III).

Kaliumoxalat, $(\text{COOK})_2 + \text{H}_2\text{O}$, und **Ammoniumoxalat**, $(\text{COONH}_4)_2$, sind in Wasser leicht löslich.

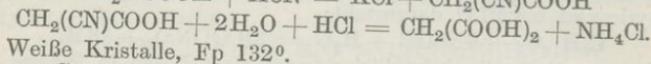
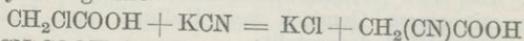
Kaliumbioxalat, Saures oxalsaures Kalium, $\text{COOH} \cdot \text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser schwerer löslich, 1:27.

Kaliumtetraoxalat, Übersaures Kaliumoxalat, $\text{COOH} \cdot \text{COOK} + (\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist in 50 Teilen Wasser löslich.

Oxalium, Kleesalz, ist gewöhnlich ein Gemisch von Kaliumbioxalat und Kaliumtetraoxalat; löst sich in 40 Teilen Wasser. Mit Eisenoxyd bildet es ein leicht lösliches Doppelsalz, worauf seine Anwendung zur Entfernung von Rostflecken aus Leinen beruht.

Cerium oxalicum, Ceroxalat, $(\text{COO})_2\text{Ce} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus Cerchlorür mit Ammonoxalat, weißes Pulver, unlöslich in Wasser und in Weingeist, löslich in Salzsäure.

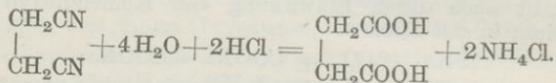
Malonsäure, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, entsteht durch Verseifen von Cyanessigsäure



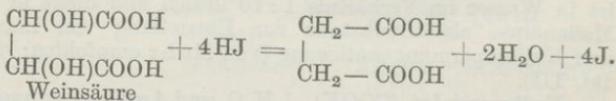
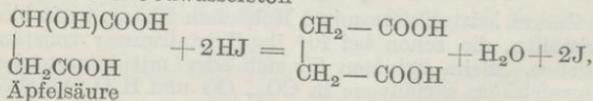
Weißer Kristalle, Fp 132°.

Gewöhnliche Bernsteinsäure, Äthylenbernsteinsäure, **Acidum succinicum**, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$, findet

sich fertig gebildet im Bernstein. Synthetisch ist sie von Simpson durch Verseifung von Äthylencyanid erhalten worden:



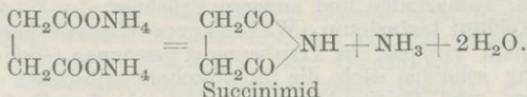
Sie entsteht ferner durch Reduktion von Äpfel- und Weinsäure mit Jodwasserstoff



Praktisch gewinnt man sie durch trockene Destillation von Bernstein; die mit in das Destillat gehenden brenzlichen, öligen Produkte werden durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zerstört und die Säure durch Umkristallisieren gereinigt. Auch durch Gärung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse bei 30°–40° entsteht Bernsteinsäure. Weiße Kristalle, die in Wasser und in Weingeist ziemlich leicht löslich sind.

Der früher officinelle **Liquor Ammonii succinici** wurde durch Neutralisation von Bernsteinsäure mit Ammon. carbon. pyrooleosum (Bd. I) dargestellt.

Succinimid entsteht durch Erhitzen von Ammonsuccinat.



Äpfelsäure, Monoxybernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH(OH)COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$,

ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren; teils frei, teils an Kalium und Calcium gebunden, findet sie sich in sauren Äpfeln, Weinbeeren, Kirschen, Vogelbeeren, im Tabak und vielen anderen Pflanzen. Im großen gewinnt man sie aus dem Saft der Vogelbeeren. Man fällt aus diesem mit Bleiacetat äpfelsaures Blei und zerlegt dieses, nachdem es gereinigt ist, mit Schwefelwasserstoff. Zerfließliche Kristalle; sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist infolgedessen in drei optischen Modifikationen bekannt. Die aus den Vogelbeeren gewonnene Säure ist linksdrehend.

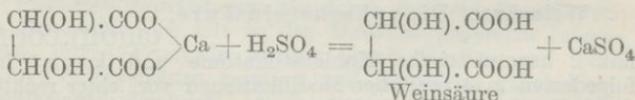
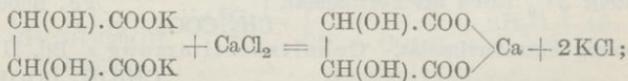
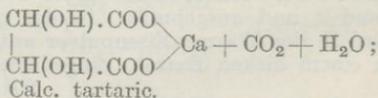
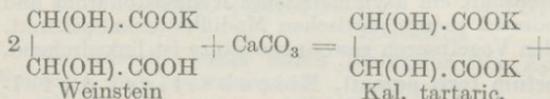
Extractum ferri pomati, Eisenhaltiges Apfel-extrakt. Reife, saure Äpfel werden in einen Brei verwandelt und ausgepreßt. In der abgepreßten Flüssigkeit wird in der Wärme Eisenpulver aufgelöst, das Filtrat wird zu einem dicken Extrakt eingedampft. Es enthält mindestens 5% Eisen als Ferromalat, $\begin{array}{c} \text{CH(OH).COO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.COO} \end{array} \text{Fe}$, neben wenig Ferroferrimalat. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Weinsäure, Dioxybernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOH} \\ | \\ \text{CH(OH).COOH} \end{array}$

hat 2 asymmetrische Kohlenstoffatome und kommt infolgedessen in 4 optischen Modifikationen vor, einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden, durch deren Vereinigung die spaltbare, inaktive Weinsäure, Traubensäure, entsteht; außerdem ist noch eine nicht spaltbare Modifikation (Meso- oder Antiweinsäure) bekannt, deren Inaktivität man sich dadurch erklären kann, daß in einem Molekül die durch das eine C-Atom bewirkte Rechtsdrehung durch die von dem anderen C-Atom bewirkte Linksdrehung

aufgehoben wird. Rechtsweinsäure, die officinelle Säure, findet sich frei und gebunden in den Weintrauben, Vogelbeeren, Tamarinden und anderen Früchten.

Acidum tartaricum, Weinsäure, Weinsteinensäure. Technisch wird sie aus Traubenmost gewonnen. Bei dessen Gärung scheiden sich die in Alkohol unlöslichen Salze, Kalium- und Calciumbitartrat, je nach der Farbe des Mostes als gelbliche oder rötliche Krusten ab (roher Weinstein). Durch Kochen des Weinstains mit Kreide erhält man schwer lösliches Calciumtartrat und leicht lösliches Kaliumtartrat, wclch letzteres durch Zusatz von Calciumchlorid gleichfalls als Calciumtartrat gefällt wird. Das Calciumtartrat wird nach wiederholtem Waschen mit Wasser in Bleipfannen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die von dem Calciumsulfat abfiltrirte Lösung wird konzentriert und die sich ausscheidende Weinsäure durch Umkristallisieren und mittels Tierkohle gereinigt.



Weinsäure bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige, beim Erhitzen unter Verbreitung des Karamelgeruches verkohlende Kristalle, löslich in 1 Teil Wasser, in 4 Teilen Weingeist. Die wässrige Lösung gibt mit Kaliumacetat einen kristallinischen, mit überschüssigem Kalkwasser (bei gewöhnlicher Temperatur) einen anfangs flockigen,

bald kristallinisch werdenden Niederschlag von Calciumtartrat (vgl. S. 70), der in Ammoniumchlorid und in Natronlauge löslich ist, aus letzterer Lösung beim Kochen sich gallertig abscheidet, beim Erkalten sich wieder löst.

Prüfung. Auf H_2SO_4 , Ca, Oxalsäure, Traubensäure (mit $Ba(NO_3)_2$, Ammonoxalat, $CaSO_4$), auf Blei, Cu (mit H_2S in schwach saurer Lösung), auf anorganische Verunreinigungen (beim Glühen hinterbleibe kein wägbarer Rückstand).

Kalium tartaricum, Kaliumtartrat,
 $(CHOH)_2 \cdot (COOK)_2 + \frac{1}{2} H_2O$,

wird durch Neutralisation von Weinsäure oder Weinstein mit Kaliumcarbonat erhalten; weißes Salz; es löst sich in 0,7 Teilen Wasser, nur schwer in Weingeist.

Prüfung. Auf Ca (die Lösung wird mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, wobei sich Kaliumbitartrat abscheidet, das Filtrat wird mit Ammonoxalat geprüft), auf Metalle (durch die Reaktion mit H_2S), auf Sulfate, Chloride, Fe (mit $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$, Kaliumferrocyanid), auf NH_3 (mit Natronlauge).

Tartarus depuratus, **Kalium bitartaricum**, Weinstein, $(CHOH)_2(COOH)(COOK)$, wird aus dem rohen Weinstein gewonnen. Dieser wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung durch Eiweiß und Tierkohle geklärt und entfärbt; aus dem bis zum Erkalten gerührten Filtrat scheidet sich das Salz als Kristallmehl, Cremor tartari, aus, dem noch beigemischtes Calciumtartrat durch verdünnte Salzsäure entzogen wird. Löslich in 192 Teilen kaltem, in 20 Teilen siedendem Wasser, unlöslich in Weingeist. Die reinste Marke, Tartarus purus, erhält man aus Weinsäure und Kaliumcarbonat.

Prüfung. Wie Kalium tartaricum.

Tartarus natronatus, **Kaliumnatriumtartrat**, Seignettesalz, nach seinem Entdecker Seignette, $(CHOH)_2(COOK)(COONa) + 4H_2O$, wird aus Weinstein und Natriumcarbonat gewonnen. Weißes, in Wasser leicht lösliches Salz, das die Reaktionen seiner Bestandteile gibt.

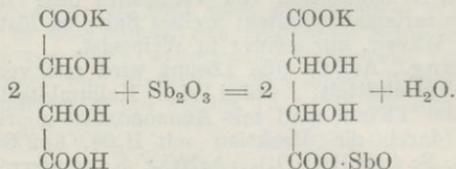
Prüfung. Wie beim Kaliumtartrat.

Natrium tartaricum, $(CHOH)_2(COONa)_2 + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, **Natrium bitartaricum**,

$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})(\text{COONa}) + \text{H}_2\text{O}$, löst sich in 9 Teilen Wasser.

Nylanders Reagens ist eine Lösung von Seignettesalz, 4 g, Bismutsubnitrat, 2 g, in 100 g Natronlauge, 10⁰/₀; beim Kochen mit Traubenzuckerlösung wird durch Reduktion schwarzes Wismutoxydul, BiO, abgeschieden.

Tartarus stibiatus, Brechweinstein, ist aufzufassen als Kaliumbitartrat, in dem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch den Antimonylrest $-\text{Sb}=\text{O}$ ersetzt ist, $(\text{CHOH})_2(\text{COOK})(\text{COOSbO}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Er wird durch Kochen von Kaliumbitartratlösung mit Antimontrioxyd erhalten:



Weißes Salz, löslich in 17 Teilen kaltem, in 3 Teilen heißem Wasser, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung gibt mit Kalkwasser einen weißen, in Essigsäure leicht löslichen, mit Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen orangeroten Niederschlag.

Prüfung. Auf Arsen (mit Zinnchlorür). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Tartarus boraxatus, Boraxweinstein, wird durch Eindampfen einer Boraxlösung mit Weinstein als weißes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten. Es ist nicht sicher bekannt, ob derselbe bloß eine Mischung der Bestandteile oder ob er das Salz einer Bor-Weinsäure enthält.

Prüfung. Auf Metalle, Ca, Sulfate, Chloride (mit H_2S , Ammonoxalat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3).

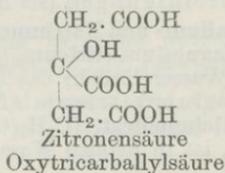
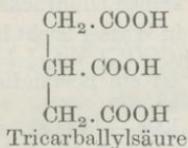
Tartarus ferratus, Eisenweinstein, $(\text{CHOH})_2(\text{COOK})(\text{COO} \cdot \text{FeO})$, aus Weinstein und Eisenhydroxyd, ist Ferrikaliumtartrat; braunrote, in Wasser leicht lösliche Blättchen. In Form von Kugeln von etwa 30 g Gewicht bildet er die Globuli martiales, Stahlkugeln.

Aluminium acetico-tartaricum, eine Doppelverbindung von essigsaurer und weinsaurer Tonerde, findet als Alsol Anwendung; in Wasser leicht lösliche Masse; die Lösung ist officinell, sie wird erhalten aus Liq. Al. acetici, Weinsäure und Essigsäure.

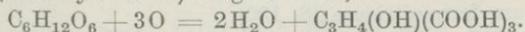
Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Dreibasische Säuren.

Zitronensäure ist aufzufassen als Tricarballysäure, in der das H-Atom der CH-Gruppe durch die OH-Gruppe ersetzt ist.



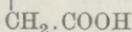
Zitronensäure findet sich ebenfalls in einer ganzen Anzahl von Früchten, in den Zitronen, Johannisbeeren, Preiselbeeren, Erdbeeren, Vogelbeeren u. a. Technisch wird sie aus dem Saft der Zitronen dargestellt, indem man diesen zunächst aufkocht, um Eiweißstoffe zu entfernen; das Filtrat wird mit Calciumcarbonat neutralisiert und der unlösliche zitronensaure Kalk nach dem Waschen mit heißem Wasser in Bleigefäßen durch Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen Zitronensäure, die durch Umkristallisieren gereinigt wird. Neuerdings gewinnt man Zitronensäure auch aus Zuckerlösung (Rohrzucker, Malzzucker, Traubenzucker), indem man diese durch gewisse Schimmelpilze (Citromycesarten) vergären läßt;



Acidum citricum, Zitronensäure, bildet farblose Kristalle mit 1 Molekül H_2O , löslich in 0,6 Teilen Wasser, in 1,5 Teilen Weingeist und in etwa 50 Teilen Äther. Eine Mischung aus 1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) mit 40–50 ccm Kalkwasser bleibt klar, trübt sich aber beim

Erhitzen; nach dem Erkalten löst sich der Niederschlag (Calciumcitrat) langsam wieder auf; durch diese Reaktion und die Leichtlöslichkeit des Kaliumbicitrats unterscheidet sie sich von der Weinsäure, vgl. S. 67. Beim Erhitzen auf 175° geht sie unter Abspaltung von Wasser über in Aconit-
 CH. COOH

säure, C. COOH , die sich auch in Aconitum napellus findet.



Prüfung. Auf Weinsäure (Braunfärbung mit konzentrierter H_2SO_4 in der Wärme), auf Sulfate, Ca, Metalle (mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Ammonoxalat, H_2S), anorganische Verunreinigungen (sie hinterlasse keinen Glührückstand).

Kalium- und Natriumcitrat sind in Wasser leicht löslich.

Magnesium citricum, $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2\text{Mg}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser löslich; das saure Salz ist ein Bestandteil des Magnesium citricum effervescens.

Calciumcitrat, $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3]_2\text{Ca}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, weißes Pulver, ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem Wasser.

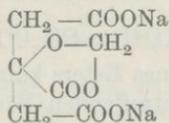
Ferrum citricum oxydatum, Ferricitrat,

$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Zitronensäurelösung und Eindampfen der Lösung erhalten; die bis zur Sirupkonsistenz eingedampfte Lösung streicht man auf Glasplatten und läßt eintrocknen; man erhält so das Salz in dünnen Blättchen von rubinroter Farbe; es enthält 19–20% Eisen. Es ist in kaltem Wasser nur langsam, in siedendem leicht löslich; Ammoniak fällt aus der Lösung das Eisen nicht. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Ferrocitrat, aus Eisenpulver und Zitronensäurelösung, zieht an der Luft Sauerstoff an und geht über in Ferriferrocitrat, ein unkrystallisierbares Salz; Bestandteil des Chininum ferro-citricum (S. 130).

Ferrum citricum ammoniatum, $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COO})_3\text{Fe} + \text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COONH}_4)_2$, aus Ferricitrat, Zitronensäure und Ammoniak; man erhält das Salz durch Aufstreichen der eingedickten Lösung auf Glasplatten in hygroscopischen, grünlich-braunroten, in Wasser leicht löslichen Lamellen.

Anhydromethylenzitronensäure findet in Form ihres Natriumsalzes,

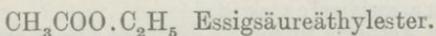
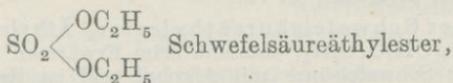


Citrarin, arzneiliche Anwendung.

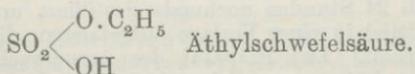
Das Hexamethylentetraminsalz dieser Säure findet Anwendung unter der Bezeichnung Helmitol, Neurotropin.

Ester.

Ein Säureester oder kurzweg Ester ist aufzufassen als eine Säure, in welcher der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist; vgl. auch S. 41. Sowohl anorganische wie organische Säuren bilden Ester, z. B.:



Ist in einer mehrbasischen Säure nur ein Teil der H-Atome ersetzt, so haben wir einen sauren Ester oder eine sog. Estersäure, z. B.:



Kocht man einen Ester mit Wasser oder besser mit Alkalilauge, so spaltet er sich wieder in Säure und Alkohol; diese Reaktion heißt „Verseifung“, weil man durch die Zersetzung der Fette und fetten Öle, d. h. von Fettsäureglyzerinester, mittels Alkalilauge die

Seifen, die Alkalisalze der Fettsäuren darstellt, vgl. S. 82.

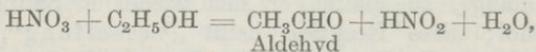


Die Darstellung eines Esters kann einfach geschehen durch Kochen der betreffenden Säure mit dem Alkohol. Vollständige Veresterung tritt jedoch in diesem Falle nicht ein, da, sobald eine bestimmte Menge Wasser sich gebildet hat, dieses auf den fertigen Ester wieder verseifend einwirkt. Trägt man Sorge, daß das gebildete Wasser von Zeit zu Zeit abdestilliert oder durch Einleiten von HCl-Gas gebunden wird, wird die Ausbeute erheblich verbessert.

Häufig läßt man zunächst durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den betreffenden Alkohol erst Alkylschwefelsäure sich bilden und setzt diese mit dem Natriumsalz der betreffenden Säure um; vgl. Aether aceticus, S. 74.

Saurer Schwefelsäureäthylester, Äthylschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, entsteht beim Erwärmen von konzentrierter Schwefelsäure mit Alkohol und ist Bestandteil der *Mixtura sulfurica acida*.

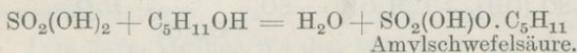
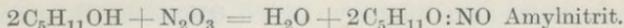
Spiritus Aetheris nitrosi, Versüßter Salpetergeist. 3 Teile Salpetersäure werden mit 5 Teilen Weingeist überschichtet und 2 Tage lang stehen gelassen, alsdann wird destilliert und das Destillat in 5 Teilen Weingeist aufgefangen; das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert, nach 24 Stunden nochmals destilliert und dieses Destillat (6 Teile) in einer Vorlage aufgefangen, die 2 Teile Weingeist enthält. Das Präparat des Arzneibuches stellt wesentlich eine Lösung von Salpetersäureäthylester in Alkohol dar, die noch kleine Mengen Acetaldehyd und Essigäther enthält.



Klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit, klar mischbar mit Wasser, $D = 0,840 - 0,850$. Beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überschichten mit Ferrosulfatlösung tritt ein brauner Ring auf (Identitätsreaktion für salpetrige Säure).

Prüfung. 10 ccm sollen nach Zusatz von 0,2 ccm $\frac{1}{4}$ n-Kalilauge nicht sauer reagieren. Der Aldehyd oxydiert sich allmählich zu Essigsäure; um diese zu binden, hebt man das Präparat zweckmäßig über einigen Kristallen Kaliumtartrat auf, das mit der freien Säure zu Kaliumacetat und Kaliumbitartrat sich umsetzt.

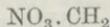
Amylium nitrosum, Amylnitrit, $C_5H_{11}O:NO$ = $(CH_3)_2CH-CH_2.CH_2.O=NO$, wird durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 (aus As_2O_3 und HNO_3 durch Erwärmen), in Gärungsamyalkohol oder durch Wechselwirkung zwischen Kaliumnitrit und Amylschwefelsäure (durch Erhitzen gleicher Teile Schwefelsäure und Gärungsamyalkohol auf 120°) erhalten.



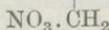
Gelbliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch, kaum löslich in Wasser, mischbar mit Weingeist und Äther, $D = 0,875 - 0,885$, Kp $95^\circ - 97^\circ$.

Prüfung. Auf freie Säure (die Mischung aus 5 ccm Amylnitrit, 0,1 ccm Ammoniak und 1 ccm H_2O soll alkalisch reagieren), Valeraldehyd (durch Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlösung), auf Wassergehalt (soll sich bei 0° nicht trüben).

Buttersäureäthylester, $C_3H_7COOC_2H_5$, ist im Rum, Ameisensäureäthylester, $HCOOC_2H_5$, im Arrak enthalten.



Salpetersäureglyzerinester, $NO_3.CH$, gewöhnlich Nitro-



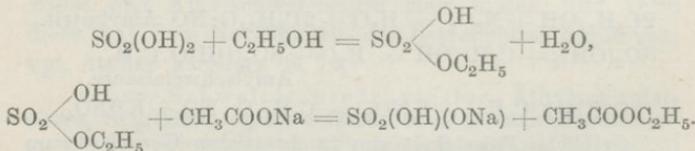
glyzerin genannt, entsteht durch Einwirkung von kon-

zentrierter Salpetersäure auf Glycerin. Gelbliches Öl, das bei 8° fest wird, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Es findet unter den Bezeichnungen *Glycerinum trinitricum*, *Glonoinum*, *Angioneurosin* arzneiliche Anwendung.

Nitroglycerin ist ein furchtbares Sprengmittel; es kann schon beim Transport von selbst explodieren; damit getränktes Kieselgur ist das Dynamit, das zuerst von Nobel 1867 dargestellt wurde.

Glycerinphosphorsäure, *Acidum glycerinophosphoricum*, bildet sich durch Einwirkung von Glycerin auf Phosphorsäure in der Hitze; sie hat die Zusammensetzung $C_3H_5(OH)_2(PO_4H_2)$, ist also saurer und basischer Ester zugleich. Einige ihrer Salze finden arzneiliche Anwendung.

Aether aceticus, Essigäther, $CH_3COOC_2H_5$, wird dargestellt, indem man durch Einwirkung von Alkohol auf Schwefelsäure zunächst Äthylschwefelsäure darstellt und diese auf entwässertes Natriumacetat einwirken läßt.



Das Destillat wird durch Schütteln mit Sodalösung von freier Säure befreit, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, mit Weingeist und Äther mischbar, K_p 74°—77°, $D = 0,902—0,906$.

Prüfung. Auf freie Säure (durch die Reaktion), fremde Ester (Verdunstungsrückstand soll nicht nach diesen riechen), auf Amylacetat (beim Unterschichten mit Schwefelsäure soll keine gefärbte Zone entstehen), auf Wasser, Weingeist (10 ccm Wasser sollen, mit 10 ccm Ester geschüttelt, höchstens um 1 ccm zunehmen; man nimmt die Reaktion in dem sog. Ätherprober, einem geeignet graduierten, kleinen Zylinder, vor).

Malonsäureäthylester, $CH_2(COOC_2H_5)_2$, aus Malonsäure und Alkohol mit HCl-Gas; K_p 195°. Mit Natrium gibt er den Natriumalonester, $NaCH(COOC_2H_5)_2$, der mit

Jodäthyl Äthylmalonester, $C_2H_5.CH(COOC_2H_5)_2$, gibt; Wiederholung dieser Reaktion liefert den Diäthylmalonester, $(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2$, einen der Generatoren des Veronals (S. 93).

Wachsarten.

Die Wachsarten sind wesentlich Ester hochmolekularer Fettsäuren mit hochmolekularen einwertigen Alkoholen; zum Teil enthalten sie auch Fettsäuren in freiem Zustande. Im Gegensatz zu den Ölen und Fetten, die schlüpfrig sind, sind die Wachsarten mehr klebend. Im Handel wendet man die Bezeichnung Wachs zum Teil für Substanzen an, die chemisch sie nicht verdienen; so ist z. B. das Japanwachs kein Wachs, sondern ein Fett, s. S. 76. Unter der einfachen Bezeichnung Wachs versteht man stets das Bienenwachs, Cera.

Cera flava, Gelbes Wachs, wird durch Ausschmelzen der entleerten, von Honigbienen hergestellten Waben gewonnen; es besteht wesentlich aus Palmitinsäuremelissylester (Myricin), $C_{15}H_{31}COO.C_{30}H_{61}$, und freier Cerotinsäure (Cerin), $C_{25}H_{51}COOH$. Daneben enthält es noch geringe Mengen anderer Säuren, Ester und Kohlenwasserstoffe. $D = 0,960 - 0,970$; Fp $63,5^\circ - 64,5^\circ$; Säurezahl $19,2 - 21,3$; Esterzahl $72,9 - 76,7$. Über die Ausführung der Wertbestimmungen s. Bd. III.

Cera alba, Weißes Wachs, ist das durch das Sonnenlicht oder auf chemischem Wege ($KMnO_4, H_2O_2$) gebleichte gelbe Wachs; $D = 0,968 - 0,973$, Fp $64^\circ - 65^\circ$, Säurezahl $19,7 - 21,3$; Esterzahl $74,8 - 76,7$; s. Bd. III.

Cetaceum, Walrat, Sperma Ceti, bildet den festen Anteil des Inhaltes von Höhlen im Körper der in der Südsee lebenden Potwale; ein Wal liefert 60 Zentner Walrat. Großblättrige, weiße Kristallmassen, wesentlich aus Palmitinsäurecetylester, $C_{15}H_{31}COO.C_{16}H_{33}$, bestehend. $D = 0,940$ bis $0,945$; Fp $45^\circ - 54^\circ$; er ist löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Weingeist.

Prüfung. Auf Paraffine (in siedendem Weingeist sei er löslich), auf Stearinsäure, Alkalien — herrührend von der Gewinnung, der rohe Walrat wird von öligen Bestandteilen durch Kochen mit Kalilauge befreit — Lösen in siedendem Weingeist, das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat sei neutral, es trübe sich mit Wasser nicht), auf Stearinsäure (Kochen mit Weingeist und Na_2CO_3 , Essigsäure erzeuge im Filtrat keinen Niederschlag).

Chinesisches Wachs, Cera chinensis, wird von einem auf der chinesischen Esche lebenden Insekt ausgeschieden; harte, gelbliche Masse, enthält wesentlich Cerotinsäurecerylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COO} \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{53}$.

Japanwachs, Cera japonica, ist ein Fett, es wird aus den Früchten von Sumacharten in Japan und Kalifornien gewonnen; harte, blaßgelbe Massen, wesentlich Glycerinpalmitat enthaltend.

Carnaubawachs, Cera Carnaubae, Ausscheidungen auf den Blättern einer Palme, Heimat Brasilien. Hauptbestandteil: Cerotinsäuremelissylester, $\text{C}_{25}\text{H}_{51}\text{COO} \cdot \text{C}_{30}\text{H}_{61}$; grünliche, harte Massen.

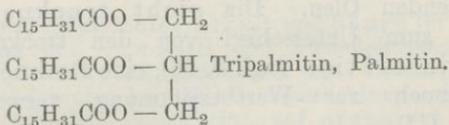
Die Cerate, **Cerata,** sind Mischungen, deren Grundmasse aus Wachs, Öl, Ceresin und ähnlichen Stoffen besteht (z. B. Ceratum Cetacei, — resinae pini, — aeruginis).

Die Fette und fetten Öle.

Die Fette und fetten Öle bestehen ihrer Hauptmasse nach aus Gemischen von Estern des Glycerins mit hochmolekularen Carbonsäuren, namentlich der Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Leinölsäure, Linoleinsäure, Rizinusölsäure; neben diesen kommt eine Reihe von anderen Säuren in vielen Fetten und Ölen in geringerer Menge vor, z. B. Buttersäure, Myristinsäure, Caprinsäure, Capronsäure. Außer diesen Bestandteilen finden sich in allen Fetten und fetten Ölen in geringerer Menge Bestandteile, durch welche der ihnen eigentümliche Geruch, Geschmack, Farbe usw. bedingt werden. Ein für die Analyse wichtiger Unterschied zwischen

tierischen und pflanzlichen Fetten besteht darin, daß in ersteren in sehr geringer Menge ein einwertiger Alkohol, $C_{27}H_{45}OH$, Cholesterin, in letzteren ein diesem isomerer einwertiger Alkohol, das Phytosterin, sich findet.

Die Ester sind in der Regel so zusammengesetzt, daß 3 Reste derselben Säure mit dem Glycerinrest sich vereinigt haben, die man nach dem Namen der Säure als Tripalmitin, Tristearin (sind fest), Triolein (ist flüssig) oder auch als Palmitin, Stearin, Olein usw. bezeichnet, z. B.:



Alle diese Glycerinester haben den gemeinsamen Namen Glyceride. Fälle, in denen ein Glycerinrest an verschiedene Säurereste gebunden ist, sind nur vereinzelt bekannt.

Fette, die prozentual viel Palmitin und Stearin enthalten, sind von mehr fester Konsistenz, während die, welche mehr Triolein enthalten, von flüssiger Konsistenz sind (fette Öle).

Die Gewinnung der tierischen Fette (Adeps, Sebum) erfolgt durch Ausschmelzen der das Fett enthaltenden Gewebe; pflanzliche Fette und Öle gewinnt man entweder durch Auspressen der betreffenden Pflanzenteile oder auch durch Extraktion derselben mit Äther, Benzin, Schwefelkohlenstoff oder dgl. und Abdestillieren des Lösungsmittels. Die Fette und fetten Öle sind teils farblos, teils gefärbt (z. B. Oleum lauri grün); in Wasser sind sie unlöslich, wenig löslich in Alkohol (Ausnahme: Ol. ricini), leicht löslich in Äther, Benzin,

Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Das spezifische Gewicht aller ist kleiner als 1. Fast alle reagieren neutral (vgl. dagegen Krotonöl); an feuchter Luft, namentlich im Licht, zersetzen sie sich langsam, sie nehmen saure Reaktion und oft einen unangenehmen Geruch an, sie werden „ranzig“. Die Öle, welche Ester der Leinölsäure und Linoleinsäure enthalten, werden, in dünner Schicht der Luft ausgesetzt, allmählich fest, man bezeichnet sie als trocknende Öle (Leinöl, Mohnöl) zum Unterschied von den nicht trocknenden Ölen. Die nicht trocknenden Öle geben zum Unterschied von den trocknenden die Elaidinreaktion (vgl. S. 56), eine Reaktion, die vom Arzneibuch zur Wertbestimmung verwertet wird (s. Bd. III).

Fette und Öle können nicht unzersetzt destilliert werden, sie haben keinen Siedepunkt; beim Erhitzen zersetzen sie sich, sie brennen an, und es tritt der stechende Geruch des Akroleins auf (vgl. S. 35).

Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge oder mit Wasser und Bleioxyd tritt Verseifung ein, unter Freiwerden von Glycerin bilden sich fettsaure Alkalien (die Seifen) bzw. fettsaures Blei, das Bleipflaster; weiteres s. S. 82 und 85. Die Zerlegung tritt auch schon beim Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf ein; vgl. Glycerin S. 23, 24).

Bei den einzelnen Fetten und Ölen sind im folgenden die Werte, die für jedes derselben charakteristisch sind, angegeben (Schmelzpunkt, Jodzahl u. a.); Prinzip und Ausführung allgemeiner, wichtiger Prüfungen sind in Bd. III ausführlich erörtert.

Fette und Öle finden technisch und im Haushalt eine ausgedehnte Verwendung; arzneilich finden sie

als solche Anwendung, wie auch in Form von Pflastern, Salben, Emulsionen, Linimenten, der *Olea infusa* (*Ol. hyoseyami*) usw.

Adeps suillus, Schweineschmalz, *Axungia porci*, weißes, festes Fett; Fp 36°—46°, Jodzahl 46—66; Säuregrad höchstens 2.

Adeps lanae anhydricus, Wollfett, ist das gereinigte, wasserfreie Fett der Schafwolle; hellgelbe, zähe Masse, bestehend aus Fettsäurecholesterin- und -ischolesterinestern neben freien Fettsäuren, bis zu 30%. Dieses H₂O-freie Wollfett heißt auch *Lanolinum anhydricum*, Vellolin, Alapurin.

Prüfung. Auf freies Alkali und Säure (in ätherischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-KOH und Phenolphthalein), auf Glycerin, Ammoniak (Schmelzen mit Wasser, dieses darf beim Abdampfen kein Glycerin zurücklassen und mit Kalkwasser kein NH₃ entwickeln), auf organische Verunreinigungen (Prüfung des H₂O-Auszuges mit KMnO₄), fixe Bestandteile (beim Verbrennen hinterbleibe höchstens 0,1% Asche).

Mit 33 $\frac{1}{3}$ % Wasser gemischt gibt das Wollfett das *Adeps lanae cum aqua*; mit je $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Wasser und Olivenöl das *Ungt. adipis lanae*; Lanolin ist eine Mischung aus 15 Teilen Wollfett, 3 Teilen Paraffinum liquidum und 5 Teilen Wasser.

Thilandin wird durch Erhitzen von Wollfett mit Schwefel gewonnen; braune Masse.

Sebum ovile, Hammeltalg, weißes, hartes Fett, Fp 45°—50°, Jodzahl 33—42, Säuregrad nicht über 5.

Oleum amygdalarum, Mandelöl, das fette Öl der süßen und bitteren Mandeln; besteht zu etwa 80—90% aus Triolein und 10—20% aus Leinölsäureglyzerinester; D = 0,915—0,920; Jodzahl 95—100. Es wird vielfach mit anderen Ölen verfälscht, namentlich mit Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl.

Prüfung. Auf fremde Öle (Elaidinreaktion), Paraffinöl, fremde Öle (nach dem Verseifen mit NaOH soll die Seife in Wasser sich klar lösen, die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren sollen bei 15° nicht fest werden und in Weingeist sich klar lösen).

Oleum arachidis, Arachisöl, Erdnußöl, Erdmandelöl, von *Arachis hypogaea*, wird als Ersatz für Olivenöl und Mandelöl gebraucht; $D = 0,916-0,921$; Jodzahl 83—100, Verseifungszahl 188—196,6.

Prüfung. Auf Sesamöl (beim Schütteln mit rauchender Salzsäure und Furfurollösung darf die untere Schicht sich nicht rot färben; statt Furfurollösung nimmt man besser Rohrzucker), auf Baumwollsamöl (beim Erhitzen mit Amylalkohol und einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff trete keine Rotfärbung auf).

Oleum cacao, Kakaobutter, das aus den enthülsten Samen von *Theobroma Cacao* gepreßte Fett; $Fp\ 30^{\circ}-34^{\circ}$, Jodzahl 34—38.

Prüfung. Auf Talg (es löse sich klar in 2 Teilen Äther).

Oleum cottonis, Cottonöl, Baumwollsamöl, von *Gossypium herbaceum*, wird vielfach zum Verschnitt anderer Öle verbraucht. $D = 0,922-0,930$, Jodzahl 102—111.

Oleum crotonis, Krotonöl, das aus den geschälten Samen von *Croton tiglium* gepreßte, dickflüssige Öl; es enthält als wirksamen Bestandteil die der Ölsäure nahestehende Krotonölsäure in freiem Zustande, reagiert daher sauer; $D = 0,940-0,960$.

Prüfung. Auf fremde Öle (Elaidinreaktion).

Oleum jecoris, Lebertran, wird durch Auspressen der Lebern des Kabliaufisches (*Gadus Morrhua*, *G. Callarias*, *G. aeglefinus*) gewonnen, enthält u. a. mit H_2SO_4 sich blau färbende Stoffe (Lipochrome) und Spuren von Jod, die seine Wirksamkeit mitbedingen. Jodzahl 155—175, Verseifungszahl 184—196,6.

Prüfung. Auf nicht trocknende Öle (Elaidinprobe), freie Fettsäuren (Reaktion), auf fremde Öle, Fischtran (bei 0° sollen sich keine Kristalle ausscheiden).

Oleum lauri, Lorbeeröl, wird aus den reifen Lorbeerfrüchten (*Fructus lauri*) durch Pressen gewonnen; grünes, halbflüssiges Öl (s. S. 138).

Prüfung. Auf Kurkumafarbstoff (der alkoholische Auszug soll durch NH_3 nicht braun werden).

Oleum lini, Leinöl, das Öl der Leinsamen; trocknendes Öl, hauptsächlich aus Leinöl- (20%) und Linolensäure-

glycerid (80%) bestehend. $D = 0,930-0,940$; Jodzahl 168—176, Verseifungszahl 187—195.

Prüfung. Auf Harzöl, Mineralöl (die aus dem Öl bereitete Kaliseife soll in Wasser und in Weingeist klar löslich sein).

Wird Leinöl mit Metalloxyden oder -salzen (Zinkoxyd, Bleioxyd, Manganoxyden, Manganborat, Bleizucker) längere Zeit erhitzt, so erhält man den Leinölfirnis — sog. gekochtes Leinöl, *Ol. lini coctum*, *Vernix lini* —, das an der Luft in dünner Schicht sehr schnell eintrocknet; vielleicht bildet sich beim Trocknen ein Oxylinolein. Gekochtes Leinöl wird technisch in großen Mengen zur Darstellung von Ölfarben gebraucht.

Oleum lini sulfuratum, Geschwefeltes Leinöl, *Balsamum sulfuris*, wird durch Erhitzen von Schwefel mit Leinöl erhalten; zäher, rotbrauner Balsam, in Terpentinöl löslich.

Oleum nucistae, Muskatnußöl, das aus der Muskatnuß gewonnene rotbraune Fett, $Fp\ 45^{\circ}-51^{\circ}$.

Oleum olivarium, Olivenöl, Provenceröl, wird aus den Oliven durch kalte Pressung gewonnen (Südeuropa). Die beste Sorte ist das sog. Jungferöl. $D = 0,915$ bis $0,918$; Jodzahl 80—88.

Prüfung. Auf fremde Öle (bei 10° soll es sich durch kristallinische Abscheidungen trüben, bei 0° salbenartig fest werden), trocknende Öle (Elaidinprobe), auf Baumwollsamensöl (wie Arachisöl), auf Sesamöl (beim Erwärmen mit Zinnchlorürlösung trete keine Rotfärbung auf).

Ol. olivar. commune, Baumöl, in der Regel grünliches Öl, durch heiße Pressung der Preßrückstände von Olivenöl gewonnen, ist von geringerer Qualität.

Liparin ist Olivenöl, das 6% freie Ölsäure enthält.

Oleum papaveris, Mohnöl, wird aus Mohnsamen gewonnen; enthält viel Leinölsäureester; Jodzahl 130—150; $D = 0,920-0,937$.

Oleum rapae, Rüböl, das fette Öl der Samen angebauter Brassikaarten (*Brassica Rapa*, Raps, und *Brassica Napus*, Rübsamen); gelbes oder bräunlich-gelbes Öl von eigenartigem Geruch und Geschmack; bei 0° fest werdend. $D = 0,912-0,917$, Jodzahl 97—105. Das durch Behandlung mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat von Unreinig-

keiten befreite rohe Öl findet als *OL. rapae raffinatum* an Stelle des Olivenöls vielfach Anwendung.

Oleum ricini, Rizinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis*, helles, dickes, in Weingeist leicht lösliches Öl, enthält Ester der Rizinusölsäure (S. 57), $D = 0,950-0,970$.

Prüfung. Auf fremde Öle (mit CS_2 und H_2SO_4 geschüttelt, färbt es sich nicht schwarzbraun).

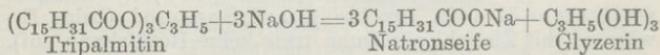
Oleum sesami, Sesamöl, gelbes Öl, aus den Samen von *Sesamum indicum* (orientale), $D = 0,921-0,924$, Jodzähl 103—112, Verseifungszahl 188—193. Beim Schütteln mit Furfurolösung und rauchender Salzsäure färbt sich diese rot, vgl. S. 80.

Prüfung. Auf Baumwollsamöl (wie Olivenöl).

Sesamöl dient viel als Ersatz für Olivenöl; auch in Form seiner Brom- bzw. Jodadditionsprodukte (Bromipin, Jodipin) findet es Anwendung.

Seifen.

Als Seifen bezeichnet man Salze von Fettsäuren mit Alkalien oder alkalischen Erden; sie werden durch Kochen — Verseifen — von Fetten (Talg, Palmfett, billigen Sorten Öl) mit Alkalilauge, oder direkt aus Fettsäuren gewonnen.



Natronseifen sind fest; enthalten sie wenig, 10—20%, Wasser, heißen sie Kernseifen; wasserreiche, bis 30%, heißen geschliffene Seifen; Leimseifen oder gefüllte Seifen enthalten bis 70% Wasser neben Glycerin. Überfettete Seifen enthalten 3—5% unverseiftes Fett. Kaliseifen sind weich, sie heißen Schmierseifen. Alkali-seifen sind in Alkohol und in wenig Wasser unzersetzt löslich, durch viel Wasser werden sie zum Teil unter Abspaltung von freiem Alkali zersetzt. Natronseifen sind in Wasser, das 5% und mehr Kochsalz enthält,

unlöslich, sie lassen sich durch Kochsalz aussalzen. Warm bereitete, konzentrierte, alkoholische Seifenlösungen gelatinieren beim Erkalten; eine solche Mischung liegt im Linimentum saponato-camphoratum, Opodeldok, vor, der medizinische Seife, Kampfer und einige ätherische Öle neben Weingeist und Ammoniak enthält. In hartem Wasser, d. h. in Wasser, das viel Calcium- und Magnesiumsalze enthält, setzen sie sich um zu den in Wasser unlöslichen Calcium- und Magnesiumseifen.

Beim Kochen von Kolophonium mit Alkalien erhält man den Seifen ähnliche Substanzen, die Harzseifen, die minderwertigen Sorten Seife oft beigemischt sind. Ammoniak wie auch Kalkwasser bilden beim Schütteln mit Ölen keine Seifen, sondern emulsionsartige Verbindungen, die Linimente (Linimentum ammoniatum, — calcariae).

Die gewöhnliche Schmierseife enthält fast stets freies Alkali und viel Glycerin; die besseren Sorten Natronseife sind neutral.

Bei der Darstellung von Natronseife im großen kocht man Fett und Lauge so lange, bis eine Probe des „Seifenleims“ in Wasser sich klar löst; dann salzt man durch Kochsalz die Seife aus; die Seife selbst scheidet sich als fester Kuchen an der Oberfläche der Lauge aus, während Glycerin und das überschüssige Natriumhydroxyd in der Unterlauge bleiben. Die rohe Seife wird durch Waschen mit Wasser oder Zentrifugieren gereinigt. Kaliseife läßt sich nicht aussalzen, da sie sich mit dem Kochsalz in Natronseife und Kaliumchlorid teilweise umsetzt.

Sapo medicatus, Medizinische Seife. Schweineschmalz und Olivenöl werden bei Gegenwart von Weingeist

durch Natronlauge im Wasserbad verseift und die Seife dann aus wässriger Lösung durch reines Chlornatrium ausgesalzen. Weißes Pulver oder weiße Stücke, in Wasser und in Weingeist löslich.

Prüfung. Auf freies Alkali und Schwermetalle (mit Phenolphthalein und H_2S).

Sapo kalinus, Kaliseife, wird durch Verseifen von Leinöl mit Kalilauge bei Gegenwart von Weingeist bereitet; gelbbraunliche, weiche Masse, in Wasser und in Weingeist löslich; Bestandteil des Liquor Cresoli saponatus (S. 108).

Prüfung. Auf Kieselsäure, Harz, freies Alkali (die Lösung von 10 g Seife in 30 ccm Weingeist gebe mit 0,5 ccm $\frac{1}{1}$ n-Salzsäure keinen Niederschlag und färbe sich auf weiteren Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht rot). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Sapo kalinus venalis, Schmierseife, **Sapo viridis**, aus billigen Ölen (Palmöl, Fischtran) und Kalilauge, enthält durchschnittlich 40% Fettsäuren, 50% Wasser, 8% Alkali, 2% Unreinigkeiten. Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Die gewöhnliche Hausseife, **Sapo domesticus**, ist eine aus Talg bereitete Stearinnatronseife; **Sapo oleaceus** (*venetus*, *hispanicus*), Ölseife, spanische, venezianische Seife, ist eine in Südfrankreich und Italien aus billigem Olivenöl gekochte Natronseife, sie kommt in parallelepipedonförmigen Stücken — Riegeln — in den Handel.

Sapo jalapinus, Jalapenseife, ist ein Gemisch von medizinischer Seife und Jalapenharz.

Spiritus saponatus, Seifenspirit, wird durch Verseifen von Olivenöl durch Kalilauge bei Gegenwart von Weingeist bei 20° und Verdünnen der Lösung mit Wasser und Weingeist bereitet. Gelbe Flüssigkeit, D = 0,925—0,935.

Spiritus Saponis kalini ist eine 50%ige Lösung von Kaliseife in Weingeist; gelbbraune Flüssigkeit.

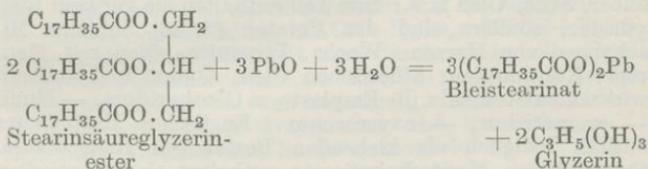
Als **Sapo unguinosus**, Mollin, findet eine überfettete Kaliseife, die freies Glycerin enthält, arzneiliche Anwendung.

Arzneiliche Stoffe — Schwefel, Sublimat, Ichthyol, Teer u. a. — enthaltende Seifen finden als arzneiliche, medizinische Seifen, **Sapones medicati**, Anwendung.

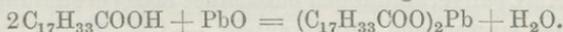
Pflaster.

Pflaster sind die Bleisalze von Fettsäuren; eigentliche Pflaster in diesem Sinne sind nur drei, das Emplastrum lithargyri, das Empl. cerussae und das Empl. fuscum.

Emplastrum lithargyri, Bleipflaster, Emplastrum plumbi, wird dargestellt durch Kochen von Erdnußöl und Schweineschmalz mit Bleiglätte unter Zusatz von Wasser; es entsteht hierbei das Gemisch der Bleisalze der betreffenden Fettsäuren und freies Glycerin, das durch Kneten des Pflasters mit Wasser — Malaxieren — ausgewaschen wird; vgl. S. 78.



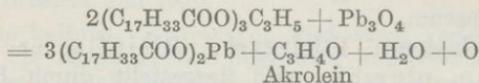
Bleipflaster ist gelblich-weiß und besteht wesentlich aus palmitinsäurem, stearinsäurem und ölsäurem Blei. Früher stellte man Bleipflaster auch einfach durch Kochen von Ölsäure mit Bleiglätte dar,



Emplastrum Cerussae, Bleiweißpflaster, wird durch Kochen eines Gemisches von fertigem Bleipflaster mit Arachisöl und Bleiweiß unter Wasserzusatze dargestellt. Dieses spaltet sich bei 125° in Bleioxyd und Bleicarbonat, Bleioxyd wirkt pflasterbildend, während das Bleicarbonat sich dem Pflaster beimischt. Emplastrum Cerussae ist weiß.

Emplastrum fuscum camphoratum, Mutterpflaster. Mennige wird mit Arachisöl gekocht, ohne Wasserzusatze, bis die Masse schwarzbraun geworden ist, darauf wird der Masse noch gelbes Wachs und Kampfer, mit Arachisöl angerieben, zugesetzt.

Die Reaktionen, nach denen hier die Pflasterbildung sich vollzieht, sind noch nicht ganz aufgeklärt. Jedenfalls entsteht, da das zur Bildung des Glycerins nötige Wasser fehlt, aus dem Fett in der Hitze Akrolein, an seinem stechenden Geruch kenntlich, vielleicht nach der Gleichung



Vielleicht wird die Braunfärbung des Pflasters durch den aus der Mennige frei gewordenen Sauerstoff bewirkt; am Licht färbt es sich mit der Zeit heller, Vorgänge, deren Ursachen ebenfalls noch nicht bekannt sind.

Die übrigen Pflaster sind zum Teil Mischungen von Bleipflaster mit anderen Stoffen, wie Wachs, Harzen, Quecksilber, Seife, Ölen u. a.; zum Teil enthalten sie gar kein Bleipflaster, sondern sind den Ceraten (S. 86) ähnliche Mischungen von Harzen, Wachs, Terpentin, Ölen mit Mennige, Kanthariden, ätherischen Ölen, Opium und anderen wirksamen Stoffen, z. B. Emplastrum Cantharidum, — Minii, — aromaticum, — oxyceroeum. Englisches Heftpflaster enthält lediglich als klebenden Bestandteil Hausenblase. Collemplastra, Kautschukpflaster, enthalten als wesentlichen Bestandteil Kautschuk (S. 142).

Cyanverbindungen.

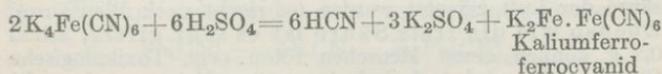
Als Cyanverbindungen bezeichnet man Verbindungen, die den einwertigen Atomkomplex $C \equiv N$, die Cyangruppe, enthalten. Das Cyan selbst, $C \equiv N$, ist frei nicht bekannt, da es sich in den Fällen, wo es entstehen sollte, z. B. beim Erhitzen von Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$, sofort zu der polymeren Modifikation Dicyan, $CN - CN$, einem sehr giftigen Gase, umwandelt.

Ganz ähnlich den Halogenen bildet das Cyan mit Wasserstoff eine Säure, die Cyanwasserstoffsäure HCN , gewöhnlich Blausäure genannt. Ersetzt man in der

Blausäure das H-Atom durch Metalle, so kommen wir zu den Salzen der Blausäure, den Cyaniden.

Die Cyangruppe, —CN, abgeleitet von *κύανος*, blau, wegen seines Vorkommens im Berlinerblau, bezeichnet man auch mit Cy, Blausäure demnach mit HCy, Cyankalium mit KCy usw.

Cyanwasserstoff, HCN, Acidum hydrocyanicum, Blausäure (alte Bezeichnung: Acidum borussicum), wird durch Destillation von Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6$ mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt:



Man erhält sie auch durch Zersetzen von Kaliumcyanid mit verdünnter Schwefelsäure: $2KCN + H_2SO_4 = 2HCN + K_2SO_4$. Wasserfreie Säure bekommt man durch wiederholte Destillation der wasserhaltigen Säure über Chlorcalcium. Blausäure bildet sich ferner bei der Zersetzung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins und ist enthalten im Bittermandelwasser und im Bittermandelöl (S. 112, 141).

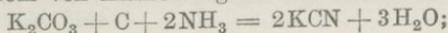
Wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von bittermandelähnlichem Geruch; sie siedet bei $26,5^\circ$ und ist eine furchtbar giftige Flüssigkeit, eine Eigenschaft, die auch allen ihren Salzen zukommt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; in der wässrigen Lösung zersetzt sie sich mit der Zeit unter Bildung eines braunen Bodensatzes und von Ameisensäurem Ammoniak:



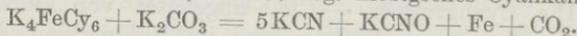
Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure erhöht ihre Haltbarkeit.

Acidum hydrocyanicum dilutum, verdünnte Blausäure, enthält 2% HCN, gelöst in verdünntem Weingeist.

Kaliumcyanid, KCN, Cyankalium, wird dargestellt:
1. durch Glühen von Kaliumcarbonat und Kohle in einem Strom von Ammoniakgas:



2. durch Glühen von Kaliumferrocyanid mit Kaliumcarbonat; man erhält so ein Gemisch von Cyankalium mit cyansaurem Kalium, KCNO, sog. Liebigsches Cyankalium,



Setzt man der Schmelze Kohle zu, reduziert diese auch das cyansaure Kalium zu Cyankalium,

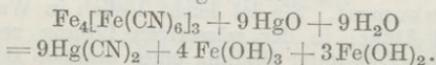


3. Rein erhält man es durch Einleiten von Blausäure in alkoholische Kalilauge, $KOH + HCN = KCN + H_2O$.

Weiß, hygroskopische, in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig lösliche Massen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden (es riecht nach Blausäure). Ebenso wie die freie Säure ist es sehr giftig, schon 0,2 g können einen Menschen töten, vgl. Toxikologische Chemie. Es wird technisch in großen Mengen gebraucht zur Gewinnung von Gold (s. d.), zur Versilberung, zur Vergoldung; in der Analyse dient es zur Reduktion von Oxyden.

Silbercyanid, $AgCN$, Cyansilber, entsteht als weißer, käsiger Niederschlag bei der Einwirkung von überschüssigem Silbernitrat auf Cyankalium; vgl. Wertbestimmung von Bittermandelwasser Bd. III.

Hydrargyrum cyanatum, $Hg(CN)_2$, Quecksilbercyanid, wird durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser dargestellt:

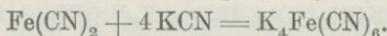


Im kleinen kann man es darstellen durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Blausäure. Farblose Kristalle, die sich in 13 Teilen kaltem, in 3 Teilen heißem Wasser und in 12 Teilen Weingeist lösen.

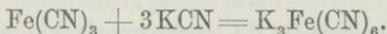
Prüfung. Auf $HgCl_2$ (die wässrige Lösung sei neutral, mit $HNO_3 + AgNO_3$ gebe sie keinen Niederschlag); auf Alkalien (beim Erhitzen sei es flüchtig).

Zincum cyanatum (sine ferro), Zinkcyanid, $Zn(CN)_2$, aus Zinksulfat und Cyankali; weißes, sehr giftiges Pulver, unlöslich in Wasser und in Weingeist.

Versetzt man eine Ferrosalzlösung mit Cyankalium, so entsteht ein Niederschlag von Ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, der sich im Überschuß von Cyankalium auflöst zu dem Kaliumsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, dem sog. gelben Blutlaugensalz $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$:

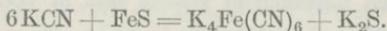


Ebenso löst sich der Niederschlag Ferricyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Ferrisalze entsteht, in überschüssigem Cyankalium auf zu dem Kaliumferricyanid, dem roten Blutlaugensalz:

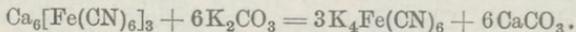
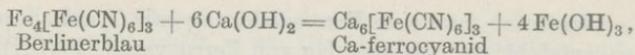


In diesen Verbindungen ist das Eisen als Metall durch die gewöhnlichen Reagentien (Ammoniak, Schwefelammonium) nicht mehr fällbar; man hat in ihnen die Existenz zweier neuen Säuren, der **Ferrocyanwasserstoffsäure**, $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, und der **Ferricyanwasserstoffsäure**, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, anzunehmen.

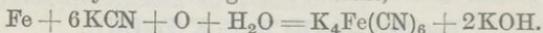
Kaliumferrocyanid, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, Gelbes Blutlaugensalz (alte Bezeichnung: Kali Borussicum; fälschlich auch blausaures Kali), wurde früher durch Erhitzen verkohlter stickstoffhaltiger tierischer Abfälle (Blut, Horn, altem Leder u. a.) mit Pottasche und Eisen gewonnen; daher rührt die Bezeichnung Blutlaugensalz. Die trockene Schmelze enthält zunächst nur Cyankalium und Schwefel-eisen, die sich beim Ausziehen mit Wasser zu Kaliumferrocyanid und Kaliumsulfid umsetzen:



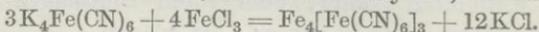
Heute gewinnt man das Salz aus den verbrauchten Leuchtgasreinigungsmassen (s. Bd. I); in diesen ist das bei der Steinkohlendestillation entstandene Cyan teils als Rhodan-ammonium (S. 91), teils als Berlinerblau enthalten. Man führt dieses in der Wärme mit Ätzkalk in lösliches Calciumferrocyanid, dieses durch Kochen mit Kaliumcarbonat in Blutlaugensalz über.



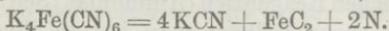
Ferrocyankalium entsteht auch beim Kochen von Eisenpulver mit Cyankalilösung an der Luft,



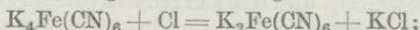
Gelbe Prismen, die in Wasser leicht (1:5) löslich sind. Es dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Blausäure, Mercuricyanid, Cyankalium (S. 87 und 88); es ist ein empfindliches Reagenz auf Eisenoxydsalze, mit denen es sich zu Berlinerblau, dem Ferriferrocyanid, umsetzt:



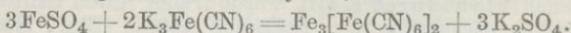
In der Toxikologie (s. d.) dient es als ein empfindliches Reagenz auf Kupfer. Beim Glühen für sich zerfällt es in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoff,



Kaliumferricyanid, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Rotes Blutlaugensalz, entsteht aus gelbem Blutlaugensalz mit Chlor:



krystallisiert wasserfrei in roten Prismen, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Eisenoxydulsalzen gibt es einen blauen Niederschlag von Ferriferrocyanid, Turnbulls Blau:

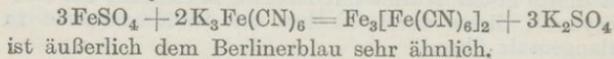


Durch Morphin wird es zu Kaliumferrocyanid reduziert, vgl. Toxikologie.

Zincum ferrocyanatum, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, Zinkferrocyanid, aus Zinksulfat und gelbem Blutlaugensalz; weißes Pulver, unlöslich in Wasser und in Weingeist.

Berlinerblau, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, aus Eisenchlorid und Kaliumferrocyanid (Formel s. oben); unlöslich in Wasser; geschätzte Malerfarbe.

Turnbulls Blau, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, aus Ferrosulfat und Kaliumferrocyanid,

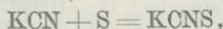


Nitroprussidnatrium, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) + 2\text{H}_2\text{O}$; aus Kaliumferrocyanid entsteht beim Erwärmen mit Salpetersäure die Nitroprussidwasserstoffsäure, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})$, die mit Natriumcarbonat das Salz liefert. Schön rote, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Ersetzt man in der Blausäure das H-Atom durch die SH-Gruppe, so erhält man die Rhodanwasserstoffsäure, Thiocyanensäure, Sulfoeyansäure, $\text{N} \equiv \text{C} - \text{SH}$; mit dieser ist isomer die Isothiocyanensäure, $\text{S} = \text{C} = \text{NH}$, deren Ester nach ihrem wichtigsten Vertreter, dem Allylsenfö, Senföle heißen.

Rhodanwasserstoffsäure, HCNS , eine farblose Flüssigkeit, entsteht aus dem Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure.

Rhodankalium, KCNS , entsteht beim Schmelzen von Cyankalium mit Schwefel,

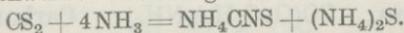


beim Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit Schwefel, mit oder ohne Kaliumcarbonat



$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_2\text{CO}_3 + 5\text{S} = 5\text{KCNS} + \text{KCNO} + \text{Fe} + \text{CO}_2$.
Hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Kristalle; mit Eisenchlorid gibt es in HCl-Lösung blutrotes Eisenrhodanid, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$; empfindliche Reaktion auf Ferrisalze.

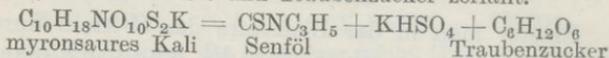
Rhodanammonium, NH_4CNS , Ammonium sulfoeyanatum, wird aus der Gasreinigungsmasse (Bd. I). durch Ausziehen mit Wasser oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff gewonnen:



Farblose Prismen, in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es findet Anwendung in der Maßanalyse (s. Bd. III) und entsteht auch beim Eindampfen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, auf welchen Vorgang sich ein Nachweis der Blausäure gründet (siehe Toxikologie).

Oleum sinapis, Senfö, $\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$, der Allylester der

Isothiocyansäure, findet sich in Form einer glykosidartigen Verbindung, dem myronsauren Kalium, im schwarzen Senfsamen. Rührt man diesen mit Wasser an, so wirkt das gleichzeitig in ihm enthaltene Ferment Myrosin zersetzend auf das myronsaure Kalium, derart, daß dieses in Allylsenföl, Kaliumbisulfat und Traubenzucker zerfällt.



Das Öl wird abdestilliert, durch Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Künstliches Senföl erhält man durch Destillation von Allyljodid (S. 15), $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, mit Rhodankali, CNSK, und Alkohol, der hierbei zunächst entstehende Ester der Thiocyansäure, CNSC_3H_5 , lagert sich um:



Gelbes Öl, von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch (Vorsicht!); $D=1,022-1,025$; Gehaltsbestimmung. s. Bd. III.

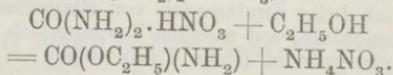
Spiritus sinapis, Senfspiritus, ist eine 2⁰/₁₀ige Lösung des Öles in Weingeist; $D=0,833-0,837$.

Gehaltsbestimmung siehe Bd. III.

Derivate der Kohlensäure.

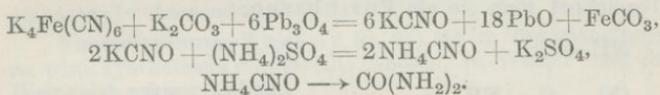
Ersetzt man in der Metakohlensäure, $\text{CO}(\text{OH})_2$, eine OH-Gruppe durch die Amidogruppe, NH_2 , so bekommen wir die Carbaminsäure, $\text{CO}(\text{OH})(\text{NH}_2)$, deren Ammoniak Salz ein Bestandteil des officinellen Ammonium carbonicum ist (Bd. I, S. 83). Die Ester der Carbaminsäure, die Urethane, finden arzneiliche Anwendung.

Urethan, $\text{CO}(\text{O.C}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)$, **Carbaminsäure-äthylester**, bildet sich bei der Einwirkung von salpetersaurem Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, auf Alkohol bei 125°:

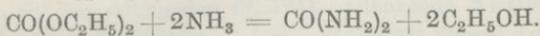


Farblose Kristalle, leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Harnstoff, Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, ist Metakohlensäurediamid; er ist synthetisch 1828 von Wöhler aus cyansaurem Ammonium, NH_4CNO , erhalten worden (s. u.). Technisch gewinnt man ihn, indem man zunächst durch Schmelzen von Blutlaugensalz mit Pottasche und Mennige cyansaures Kalium, KCNO , darstellt; man versetzt dessen Lösung mit Ammoniumsulfat und dampft zur Trockene ein, wobei die Umlagerung des cyansauren Ammoniums stattfindet; der Schmelze entzieht man den Harnstoff mit Alkohol.

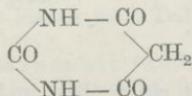


Harnstoff läßt sich auch darstellen durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäthylester (aus Silbercarbonat, Ag_2CO_3 , und Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$).

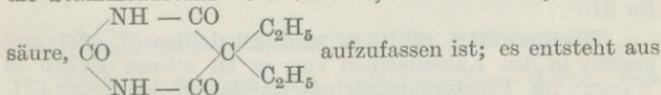


In Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle; er ist eine einwertige Base, die mit Säuren Salze bildet, z. B. salpetersaurer Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Er selbst wie auch einige seiner Salze finden arzneiliche Anwendung, so der salizylsaure und der chinasaure Harnstoff als Urea salicylica, Ursal, bzw. Urea chinica, Urol.

Harnstoff hat die Fähigkeit, mit organischen Säuren unter Austritt von Wasser sich zu Körpern zu vereinigen, die man als Ureide bezeichnet, z. B. $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, Acetylharnstoff. Zyklische Ureide entstehen durch Vereinigung von Harnstoff mit einer zweibasischen Säure; so entsteht aus Harnstoff und Malonsäure die Barbitursäure



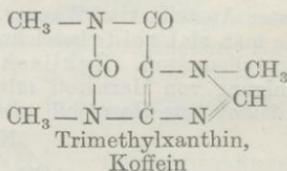
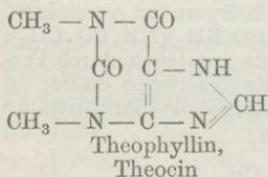
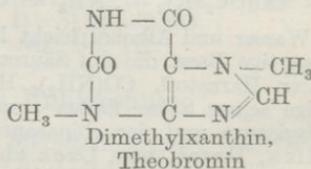
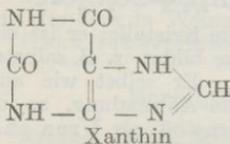
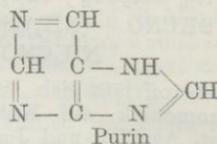
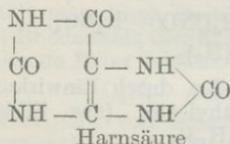
die Stammsubstanz vom Veronal, das als Diäthylbarbitursäure,



aufzufassen ist; es entsteht aus Harnstoff und Diäthylmalonsäurediäthylester (S. 75) und

bildet bei 191° schmelzende Kristalle; schwer in Wasser, leicht in Weingeist löslich.

Verwandt mit dem Harnstoff ist die **Harnsäure**, deren Molekül man sich aus zwei Harnstoffresten und einem Malonsäurerest zusammengesetzt denken kann. Ihr steht nahe eine basische Verbindung, das **Xanthin**, die Muttersubstanz des Theobromins, des Theophyllins und des Koffeins. Da sich diese und andere Xanthinbasen auf die Muttersubstanz der Harnsäure, das Purin, zurückführen lassen, bezeichnet man sie als Purinbasen:



Harnsäure ist ein weißes, in Wasser nur sehr wenig lösliches Pulver; Purin bildet leicht lösliche Kristalle, Fp 216°.

Theobromin zählt zu den Alkaloiden (S. 124) und kommt in den Kakaobohnen vor; es ist schwer löslich in Wasser; im Theobrominnatrium ist das H-Atom der CH-Gruppe durch Na ersetzt.

Theobromino - natrium salicylicum, Diuretin, $C_7H_7N_4O_2Na + C_6H_4(OH)COONa$, wird erhalten, indem man zunächst durch Einwirkung von Natronlauge auf Theobromin Theobrominnatrium darstellt und auf 1 Molekül dieses Salzes 1 Molekül Natriumsalizylat hinzugibt. Durch Abdampfen der Lösung erhält man es als weißes, geruchloses Pulver, das in Wasser leicht löslich ist.

Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Theobrominumnatrium — Natriumacetat findet als Agurin Anwendung.

Theophyllum, Theocin (S. 94) ist im Tee enthalten; es wird synthetisch dargestellt; Nadeln, in Wasser und in Weingeist schwer löslich.

Coffeinum, Koffein, Kaffein, Thein, ist in den Kaffeebohnen, im Tee und in der Kolanuß enthalten und hieraus wie auch synthetisch gewonnen worden; es zählt schon zu den Alkaloiden (S. 124). Glänzende Nadeln, die in 80 Teilen Wasser, in 50 Teilen Weingeist und in 9 Teilen Chloroform löslich sind; in Äther ist es wenig löslich. Es enthält 1 Molekül Kristallwasser, das es bei 100° abgibt. Fp 235° .

Beim Eindampfen von Koffein in Chlorwasser hinterbleibt ein gelber Rückstand, der mit Ammoniakdampf sich purpurrot färbt (Murexidreaktion).

Prüfung. Auf fremde Alkaloide (die wässrige Lösung soll durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt, durch NH_3 nicht gefärbt werden; es löse sich farblos in konzentrierter H_2SO_4 und in Salpetersäure).

Coffeinum - Natrium salicylicum, wird durch Eindampfen einer Lösung von 5 Teilen Koffein und 6 Teilen Natriumsalizylat in 20 Teilen Wasser als weißes, amorphes Pulver erhalten; es ist löslich in 2 Teilen Wasser sowie in 50 Teilen Weingeist.

Prüfung. Auf Carbonate (Aufbrausen mit H_2SO_4), auf Metalle, Sulfate, Chloride (mit H_2S , $Ba(NO_3)_2$, $AgNO_3$). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Zuckerarten und verwandte Substanzen.

Hierher gehören die verschiedenen Arten von Zucker, ferner Stärke, Gummi, Zellulose; man be-

zeichnet alle diese Verbindungen auch als Kohlenhydrate, weil sie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar letztere in dem Verhältnis $(2 + 1)$ enthalten, wie sie im Wasser vorkommen. Je nach der Anzahl der in dem Molekül enthaltenen C-Atome unterscheidet man:

I. Monosaccharide, $C_nH_{2n}O_n$.

$C_2H_4O_2$ Biosen, $C_3H_6O_3$ Triosen, $C_4H_8O_4$ Tetrosen, $C_5H_{10}O_5$ Pentosen, $C_6H_{12}O_6$ Hexosen (Glucosen) usw.; zu den Hexosen zählen Traubenzucker, Fruchtzucker, Galaktose.

II. Disaccharide, $C_{12}H_{22}O_{11} = 2C_6H_{12}O_6 - H_2O$.

Hierhin zählen Malzzucker, Rohrzucker, Milchsucker.

III. Trisaccharide, $C_{18}H_{32}O_{16}$; sind wenig wichtig.

IV. Polysaccharide, $[C_6H_{10}O_5]_n$.

Hierzugehören Stärke, Dextrin, Zellulose, Gummi u. a.

Die Hexosen, $C_6H_{12}O_6$, sind aufzufassen als die Oxydationsprodukte sechswertiger Alkohole, des Mannits und seiner Isomeren, $CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$; je nachdem man in einem solchen Alkohol eine primäre oder eine sekundäre Alkoholgruppe oxydiert, erhalten

wir eine Zuckerart mit der Aldehydgruppe $\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array}$, eine Aldose, oder eine Zuckerart mit der Ketogruppe $=C=O$, eine Ketose, z. B.:

$CH_2OH.(CHOH)_4.\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ H \end{array}$ Traubenzucker, Aldehyd des Sorbits,

$CH_2OH.(CHOH)_3.CO.CH_2OH$, Fruchtzucker.

Der Aldehyd- und Ketoncharakter dieser Zuckerarten spiegelt sich auch in ihren Reaktionen vollkommen wieder, sie lassen sich oxydieren, reduzieren, ganz ähnlich den Aldehyden und Ketonen. Der Nachweis von Traubenzucker mit der Fehlingschen Lösung (Bd. I, S. 104) und mit dem Reagenz von Nylander (S. 68) beruht auf seinem reduzierenden Charakter als Aldehyd. Zu den Hexosen gehört auch die Galaktose.

Treten 2 Mol. eines Monosaccharides unter Austritt von 1 Mol. H_2O zusammen, so kommen wir zu den Disacchariden oder zu der Rohrzuckergruppe, sie haben die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$; zu ihnen zählen Malzzucker, Rohrzucker, Milchzucker. Zu den Polysacchariden, die die Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ haben, gehören Stärke, Dextrin, Zellulose, Gummiarten. Traubenzucker, Fruchtzucker und Malzzucker sind direkt gärfähig; Stärke, Dextrin, Rohrzucker und Milchzucker können durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in gärfähige Zucker umgewandelt, invertiert werden (vgl. S. 18, 60, 99, 100).

Traubenzucker, Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, kommt in vielen Früchten vor und bildet den körnigen Teil des Honigs. Er wird technisch in großen Mengen durch Erhitzen von Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure gewonnen und kommt dann in fester Form als Stärkezucker oder in Form von Stärkesirup in den Handel. Traubenzucker, in reinem Zustande ein weißes Pulver, dreht das polarisierte Licht nach rechts, eine Reaktion, die zur quantitativen Bestimmung desselben benutzt wird. Bei der Oxydation gibt er Zuckersäure, $HOOC.(CHOH)_4.COOH$.

Galaktose, $C_6H_{12}O_6$, ist eine Aldose, sie entsteht neben Traubenzucker durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren auf Milchzucker.

Fruchtzucker, Fructose, Lävulose, $C_6H_{12}O_6$, ist eine Ketose; er findet sich in manchen Früchten und bildet den flüssigen Teil des Honigs. Er wird technisch aus

Rohrzucker gewonnen. Rohrzuckerlösung liefert beim Erhitzen mit CO_2 unter Druck Invertzucker, ein Gemisch aus gleichen Molekülen Traubenzucker und Fruchtzucker. Versetzt man dessen Lösung mit Kalkmilch, so entstehen die Saccharate (s. unten) beider Zuckerarten, von denen die des Fruchtzuckers in Wasser unlöslich, die des Traubenzuckers löslich ist. Durch Behandlung des Fruchtzuckeralkales mit CO_2 gewinnt man dann den Fruchtzucker selbst. Fruchtzucker kommt meist als Sirup in den Handel.

Saccharum, Zucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Die von dem Arzneibuch als Zucker aufgenommene Verbindung findet sich in dem in tropischen Gegenden (Ostindien, Amerika) einheimischen Zuckerrohr, *Saccharum officinarum* (Rohrzucker), und in den auch bei uns in Deutschland angebauten Zuckerrüben, *Beta vulgaris* (Rübenzucker). Um aus Zuckerrüben den Zucker zu gewinnen, werden diese gewaschen, in Würfel geschnitten und systematisch mit Wasser extrahiert. Der Auszug wird nach Zusatz von Kalkmilch auf 70° – 80° erwärmt, wodurch Eiweißstoffe, Pflanzensäuren, Farbstoffe usw. gefällt werden, aber auch ein Teil des Zuckers als lösliches Calciumsaccharat, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$, gebunden wird. Man filtriert durch Tierkohle, zerlegt durch Einleiten von CO_2 in das Filtrat das Saccharat, filtriert wieder durch Tierkohle und dampft im Vakuumapparat bis zur Kristallisation ein. Der so erhaltene Rohzucker wird nochmals durch Auflösen und Entfärben gereinigt. Die nach dem Auskristallisieren des Rohzuckers verbleibenden Mutterlaugen heißen Melasse. Man gewinnt aus ihr durch Gärung den Melassespiritus; oder man fällt den Zucker durch Strontiumhydroxyd als Strontiumsaccharat aus, filtriert, zerlegt das Saccharat durch CO_2 und gewinnt aus dem Filtrat durch Eindampfen die letzten Reste Zucker.

Der Zucker des Zuckerrohrs kommt zu uns als Kolonialzucker; die bei seiner Reinigung verbleibende Melasse war als *Sirupus hollandicus*, — communis, officinell; man gewinnt aus ihr durch Gärung den Rum (S. 21).

Sehr rein sind Hutzucker, Kandis, Raffinade; weniger rein der Melis; am wenigsten rein ist der gelbliche bis bräunliche Kochzucker, Farin. Zur Verdeckung des gelben Farbentons wird der Zucker oft gebläut, mit Ultramarin, Berlinerblau oder Indigo.

Zucker bildet weiße, kristallinische Stücke oder ein weißes Pulver, in Wasser ist er klar und farblos löslich.

Prüfung. Auf Farbstoffe, Dextrin, Calciumsulfat, Saccharate (die wässrige Lösung sei neutral, klar, farblos und mische sich klar mit Weingeist), auf Metalle, Ca, Chloride, Sulfate (mit H_2S , Ammonoxalat, $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$), auf Invertzucker (er reduziere Fehlingsche Lösung nicht).

Erhitzt man Rohrzucker auf 200° , so verwandelt er sich in eine braune, bitterlich schmeckende Masse (gebrannter Zucker, Saccharum tostum, Karamel), deren Lösung in verdünntem Alkohol als Zuckerfarbe, Tinct. sacchari tosti, zum Färben von Bier, Rum u. a. gebraucht wird. Rohrzucker ist nicht direkt gärfähig; durch Einwirkung von Fermenten (Invertin) oder von verdünnten Säuren geht er in Invertzucker, ein Gemisch von Trauben- und Fruchtzucker, über, der deshalb auch neben Rohrzucker in gewissen Sirupen (Sir. cerasorum, — rubi Idaei) vorhanden ist. Invertzucker reduziert Fehlingsche Lösung, Rohrzucker nicht. Bei der Oxydation liefert er Zuckersäure, $HOOC$. $(CHOH)_4$. $COOH$, schließlich Oxalsäure (S. 63).

Rohrzucker gibt mit den Oxyden der alkalischen Erden und anderen Oxyden sog. Saccharate (s. S. 98), zu denen auch das

Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker, zählt. Zur Herstellung desselben wird zunächst Eisenchloridlösung mit Natriumcarbonatlösung gefällt, der noch feuchte Niederschlag von Eisenhydroxyd wird nach dem Auswaschen mit Zucker und wenig Natronlauge gemischt; die Mischung wird im Wasserbade bis zur völligen Klärung erwärmt, zur Trockene eingedampft und mit der nötigen Menge Zuckerpulver verdünnt.

Eisenhydroxyd verbindet sich mit Zucker bei Gegenwart von Natriumhydroxyd zu dem in Wasser löslichen Natriumferrisaccharat; die Formel dieser Verbindung ist nicht bekannt.

Eisenzucker ist ein rotbraunes, süßes Pulver mit 2,8 bis 3,0% Fe; in wenig Wasser klar löslich.

Prüfung. Auf Chloride (mit $AgNO_3$ in der salpetersauren Lösung). Gehaltsbestimmung s. Bd. III.

Saccharum lactis, Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, wird aus der Milch der Säugetiere (Kuhmilch) gewonnen. Aus der abgerahmten Milch scheidet man das Kasein (S. 145) durch Lab (S. 147) ab; aus dem Filtrat, den „Molken“, die neben Zucker noch anorganische Salze enthalten, gewinnt man durch Eindampfen den rohen Milchzucker, der durch wiederholtes Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle gereinigt wird. Weiße Massen oder Pulver, löslich in 7 Teilen Wasser, leicht in heißem Wasser. Die Lösung reduziert beim Kochen Fehlingsche Lösung.

Prüfung. Auf Farbstoffe, Alkalien, Säuren, Metalle (die wässrige Lösung sei farblos, neutral, gebe mit $(NH_4)_2S$ keinen Niederschlag), auf Rohrzucker (mit konzentrierter Schwefelsäure färbe er sich höchstens gelblich, aber nicht braun).

Malzzucker, Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke (S. 18), er bildet harte Massen, ist direkt gärfähig und reduziert Fehlingsche Lösung.

Amylum Oryzae, Reisstärke, dient zum Einstellen von Opium auf einen Gehalt von genau 10% Morphium.

Prüfung s. Bd. III.

Amylum tritici, $(C_6H_{10}O_5)_n$, Weizenstärke, ist das Stärkemehl der Körner von *Triticum vulgare* und wird daraus durch Abschlämmen gewonnen. Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver.

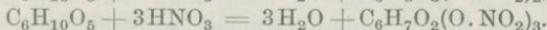
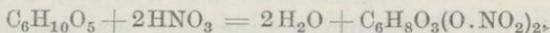
Prüfung s. Bd. III.

Aus dem Marke des Wurzelstockes von *Maranta arundinacea* (Westindien) gewinnt man *Amylum Marantae*, Marantastärke, Arrowroot.

Dextrin, $(C_6H_{10}O_5)_n$, Stärkegummi, entsteht bei der Hydrolyse der Stärke (S. 18, 97), technisch wird es in großen Mengen durch Erhitzen von Stärke auf $180^\circ - 200^\circ$ dargestellt. Hellgelbe, in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Massen. Dextrin dreht das polarisierte Licht nach rechts.

Das officinelle **Gummi arabicum** ist chemisch aufzufassen als ein Gemisch der Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalze der Arabinsäure, $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$. Tragakanth enthält Arabinsäure in Form ihrer Calcium- und Magnesiumsalze neben viel Pflanzenschleim (Bassorin, Traganthin).

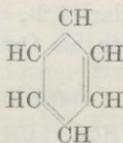
Kollodium ist eine 4⁰/₁₀₀ige Lösung von Zellulosedinitrat (Kollodiumwolle, Kolloxylin) in Alkoholäther. Dieses entsteht neben wenig Zellulosetrinitrat durch Einwirkung von Salpetersäure-Schwefelsäure bestimmter Konzentration auf Zellulose (Watte); diese Verbindungen werden gewöhnlich als Nitrozellulosen bezeichnet, sie sind aber wirkliche Ester:



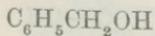
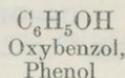
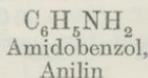
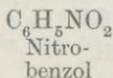
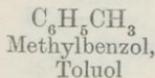
Zellulosedinitrat ist viel weniger explosiv als das Trinitrat (Schießbaumwolle). Gehaltsbestimmung des Kollodiums s. Bd. III.

Carbozyklische Verbindungen.

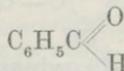
Der Kohlenwasserstoff, von dem die carbozyklischen Verbindungen sich ableiten, ist das Benzol, C_6H_6 , dem die Strukturformel



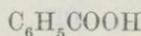
zukommt. Vom Benzol leiten sich neue Verbindungen dadurch ab, daß H-Atome durch andere Atomgruppen ersetzt sind; z. B.:



Benzylalkohol



Benzaldehyd



Benzoesäure