Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0001-4
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0002-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0003-6
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0004-2
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0005-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0006-3
DFG

Nat. W. 1796

LANDES- UND STADT-BIBLIOTHEK DÜSSELDORF

30. 9 1474

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0007-9

REGNAULT-STRECKER'S

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

IN ZWEI THEILEN.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT 44 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1853.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0008-5

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

Dr. ADOLPH STRECKER,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITAET ZU CHRISTIANIA

Davidss.

MIT 44 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1853.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0009-3

LANDES-
UND STADT-
BIBLIOTHEK
DÜSSELDORF

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0010-4

Vorrede.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden Lehrbuchs der organischen Chemie habe ich mich bestrebt, die wissenschaftliche organische Chemie auf ihrem jetzigen Standpunkte in ihrer ganzen Ausdehnung übersichtlich darzustellen. Da dasselbe für das erste Studium dieser Wissenschaft berechnet ist, so konnte es nicht meine Aufgabe sein, alle Producte der organischen Natur und sämmtliche durch den emsigen Fleiss der Chemiker daraus abgeleiteten Stoffe abzuhandeln, sondern ich habe es mir im Gegentheil angelegen sein lassen eine zweckmässige Auswahl zu treffen, und nur die durch theoretisches Interesse, practische Anwendungen oder häufiges Vorkommen hervorragenden Stoffe näher zu beschreiben, andere minder wichtige nur kurz anzuführen, oder ganz zu übergehen.

Die Eintheilung, welche ich bei der Abfassung des Buches wählte, habe ich im Allgemeinen bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an den Universitäten zu Giessen und Christiania seit mehreren Jahren befolgt und für ein erstes Eindringen in das neue Gebiet zweckmässig gefunden. In Folge neuer, für die Erkenntniss der näheren Zusammensetzung der organischen Stoffe wichtigen Entdeckungen haben sich indessen einige Abänderungen in der Eintheilung ergeben. So ist die Gruppe der mit Zucker

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0011-0 DFG

gepaarten Stoffe (*Glucoside*) erst jetzt als eigenthümliche Klasse aufgestellt worden.

Das kurze Lehrbuch der organischen Chemie schliesst sich zunächst an meine Bearbeitung von Regnault's kurzem Lehrbuch der Chemie an, und bildet den zweiten Band dieses Werkes. Da es indessen, sowie auch der erste Band, für sich ein abgeschlossenes Werk bilden soll, so war ich genöthigt, einige wegen ihrer Wichtigkeit schon in dem ersten Bande abgehandelten Stoffe (besonders einige Cyanverbindungen) auch in diesem zweiten Bande zu beschreiben.

Die Verweisungen geben den betreffenden Paragraphen an, und beziehen sich, wenn keine römische Ziffer angegeben ist, auf vorliegendes Buch.

Christiania, im September 1853.

A. Strecker.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0012-6 DFG

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0013-1 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0014-7 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0015-3 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0016-9 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0017-5 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0018-1
DFG

**

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0019-9 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0020-0
DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0021-5 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0022-1 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0023-7

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0024-3 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0025-9 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0026-5

Einleitung.

1. Unterscheidung der organischen von den unorganischen Stoffen. Die organische Chemie beschäftigt sich mit den in Pflanzen und Thieren vorkommenden Stoffen, sowie mit den daraus darstellbaren Producten, in so weit sie noch mit den ursprünglichen in ihrer Zusammensetzung Aehnlichkeit zeigen. Es ist in der Natur begründet, dass von den höchst zusammengesetzten Thier- und Pflanzenstoffen bis zu den einfachsten unorganischen Stoffen eine ununterbrochene Stufenleiter sich in der Art herstellen lässt, dass jedes Glied dem vorhergehenden und dem folgenden in manchen Beziehungen ähnlich ist, und es bleibt mithin der Willkür des Chemikers überlassen, wohin er die Grenze zwischen organischen und unorganischen Stoffen setzen will. Wir finden demgemäss auch keine Uebereinstimmung zwischen den Ansichten verschiedener Chemiker, und ein und derselbe Stoff, der in der Stufenfolge der Grenze nahe steht, wird von dem Einen zu den organischen, von dem Anderen schon zu den unorganischen Körpern gerechnet, während für die höher liegenden keine Meinungsverschiedenheit besteht.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff unter ihren Bestandtheilen; der Kohlenstoff ist aber nicht unmittelbar mit allen übrigen Elementen in der organischen Verbindung vereinigt, sondern er bildet zunächst mit einem oder mehreren einfachen Stoffen einen zusammengesetzten Körper, der die Rolle eines Elementes übernimmt, und die Fähigkeit besitzt, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, weshalb dieser nähere Bestandtheil den Namen zusammengesetztes Radical erhalten hat. Während demnach in den unorganischen Stoffen sich ein Element mit einem anderen vereint und die daraus hervorgehende Verbindung sich wieder mit einer entsprechend zusammengesetzten Verbindung zu vereinigen vermag, hat das in den organischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0027-1 DFG

Stoffen enthaltene zusammengesetzte Radical die Eigenschaft, sich mit einzelnen Elementen, aber nicht mit Verbindungen höherer Ordnung zu vereinigen. Die organische Chemie ist hiernach die Chemie der kohlenstoffhaltigen, zusammengesetzten Radicale. Die zusammengesetzten Radicale der unorganischen Stoffe, z. B. das Ammonium NH_4 (I. 412.) *), welches dieselbe Rolle wie das Kalium spielt, verhalten sich den organischen Radicalen ähnlich, und sie bilden den Uebergang von den unorganischen zu den organischen Verbindungen.

Wir wollen an einigen Beispielen das Verhältniss der unorganischen und organischen Verbindungen näher beleuchten.

Das einfache Radikal Kalium (K) vereinigt sich mit Sauerstoff (O) zu Kali (KO), mit Chlor, Jod u. s. w. zu Chlorkalium (KCl), Jodkalium (KJ) u. s. w., mit Schwefel zu Einfach-Schwefelkalium (KS), Doppelt-Schwefelkalium (KS_2) u. s. w.; diese Verbindungen besitzen das Vermögen, sich wieder mit anderen zusammengesetzten Stoffen zu vereinigen, wodurch Verbindungen höherer Ordnung entstehen. Das Kali verbindet sich mit Wasser zu Kalihydrat, KO . HO, mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali ($KO . SO_3$), mit Salpetersäure zu salpetersaurem Kali; das Schwefelkalium bildet mit der Schwefelwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KS . HS) u. s. w. Unter den organischen Verbindungen wiederholen sich ganz dieselben Verhältnisse. Es giebt ein organisches Radical C_4H_5, Aethyl genannt, welches wir durch das Zeichen $Ae = C_4H_5$ darstellen wollen, und dessen Verbindungen denen des Kaliums entsprechen. In folgender Tabelle stellen wir einige der correspondirenden Verbindungen beider Radicale neben einander.

KO Kali,	AeO Aethyloxyd (Aether).
KCl Chlorkalium,	AeCl Chloräthyl,
KJ Jodkalium,	AeJ Jodäthyl,
KS Einfach-Schwefelkalium,	AeS Einfach-Schwefeläthyl,
KS_2 Zweifach-Schwefelkalium,	AeS_2 Zweifach-Schwefeläthyl
KO . HO Kalihydrat,	AeO . HO Aethyloxydhydrat
$KO . NO_5$ salpetersaures Kali,	$AeO . NO_5$ salpetersaures Aethyloxyd,

*) Die Verweisung I. bezieht sich auf Regnault's kurzes Lehrbuch der Chemie, bearbeitet von A. Strecker; II. auf dieses Lehrbuch der organischen Chemie, welches den zweiten Band desselben Werkes bildet. Die Zahlen geben den betreffenden Paragraphen an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0028-7 DFG

$KO.SO_3$ schwefelsaures Kali, $AeO.SO_3$ schwefelsaures Aethyloxyd,

$KS.HS$ Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $AeS.HS$ Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl

u. s. w.

Die Mehrzahl der organischen Radicale verhält sich elektropositiv, insofern sie mit elektronegativen Stoffen, wie Sauerstoff, Chlor etc., vorzugsweise Verbindungen eingehen; doch giebt es auch einige organische Radicale von elektronegativem Charakter, die also mit Chlor, Schwefel etc. die nächste Aehnlichkeit zeigen.

Man kennt jetzt eine Anzahl organischer Radicale im isolirten Zustand, aber die meisten sind noch nicht für sich dargestellt worden, und ihre Existenz hat man nur daraus erschlossen, dass man eine und dieselbe Gruppe von Atomen (das Radical) ungeändert aus einer Verbindung in eine andere überführen konnte, oder auch dadurch, dass man mehrere Verbindungsstufen derselben Atomgruppe (Radical) darzustellen vermochte. Wenn man in einem organischen Körper den Sauerstoff wegnehmen, ihn durch Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. ersetzen kann, oder wenn man aus einer niedrigeren Oxydationsstufe eine höhere darstellen kann (oder umgekehrt), so schliesst man auf die Existenz eines Radicals in diesen Verbindungen, ähnlich wie man die Existenz des Fluors erkannt hat, lange ehe man dieses Element für sich darstellte, weil ein und derselbe Körper aus einer Verbindung (z. B. mit Calcium) in andere (z. B. mit Wasserstoff, Kalium etc.) übergeführt werden kann.

2. Die organischen Körper sind nicht immer bloss Verbindungen zusammengesetzter Radicale mit Elementen, sondern häufig sind in ihnen zwei oder mehrere Verbindungen verschiedener Radicale zu einer einzigen zusammengetreten. Es kommen hierbei eigenthümliche, von denen der unorganischen Verbindungen abweichende Verhältnisse vor. Wenn sich eine Säure mit einem basischen Metalloxyd vereinigt, so verliert sie ihr Sättigungsvermögen, und die sauren und basischen Eigenschaften der zwei Körper heben sich gegenseitig auf. Unter den organischen Stoffen wiederholen sich dieselben Verhältnisse; es giebt organische Stoffe, welche sich wie Säuren verhalten, andere besitzen den Charakter der Basen, oder sie sind endlich indifferenter Natur. Die organischen Säuren vereinigen sich mit unorganischen oder organischen Basen unter Aufhebung ihres Sättigungsvermögens, und die organischen Basen vereinigen sich mit unorganischen oder organischen Säuren zu wahren Salzen. Aber es giebt unter den organischen Verbindungen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0029-5 DFG

noch eigenthümliche, welche man gepaarte Verbindungen nennt. In den gepaarten Verbindungen der Säuren hat die Säure nicht ihr Sättigungsvermögen verloren, aber sie hat neue Eigenschaften angenommen, und der mit ihr verbundene Stoff, welcher den Namen Paarling führt, folgt der Säure in alle Verbindungen. Beide Stoffe sind innig gebunden und lassen sich durch die doppelte Zersetzung nicht wie Salze trennen. Nicht nur Säuren, sondern auch Basen zeigen diese Verbindungsweise. Die höher zusammengesetzten organischen Substanzen sind fast alle gepaarte Verbindungen, welche sich oft nur durch Einwirkung kräftiger Mittel trennen lassen.

Bestandtheile der organischen Stoffe.

3. Die organischen Stoffe enthalten, wie angeführt, sämmtlich Kohlenstoff; die meisten auch Wasserstoff, sehr viele ausserdem Sauerstoff. Nur eine kleine Anzahl organischer Körper enthält neben Kohlenstoff nur Stickstoff, weit mehre dazu noch Wasserstoff, oder Wasserstoff und Sauerstoff. Viele Stoffe des Thier- und Pflanzenreichs bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; in die organische Verbindung kann der Chemiker ausserdem Chlor, Brom, Jod, Fluor, Phosphor, Selen, Tellur, Antimon, Arsenik, Zink, Wismuth, Quecksilber u. s. w. eintreten machen, und es steht zu erwarten, dass alle Elemente als Bestandtheile der organischen Verbindungen eingeführt werden können.

Die gewöhnlicheren organischen Stoffe sind also in folgender Weise zusammengesetzt:

Kohlenstoff Wasserstoff	Kohlenstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Stickstoff
Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Sauerstoff Stickstoff	Kohlenstoff Stickstoff Wasserstoff
Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff	Kohlenstoff Wasserstoff Stickstoff Sauerstoff Schwefel	

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0030-5

Organische Elementaranalyse.

4. Die Ermittelung der Zusammensetzung der organischen Körper ist eine der wesentlichsten Bedingungen zur genauen Kenntniss derselben, und erst seitdem man derselben einen grösseren Werth beilegte, und gute Methoden kennen lernte, hat die organische Chemie rasche Fortschritte gemacht. Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem irgend ein Element in einer Verbindung enthalten ist, muss man wissen, welche verschiedenen Elemente in dem organischen Körper enthalten sind, da die Methode der Analyse, je nach den vorhandenen Elementen, oft eine Abänderung erleiden muss. Das Erste, worauf man bei der Bestimmung der Zusammensetzung sein Augenmerk richten muss, ist daher die Aufsuchung der vorhandenen Elemente, oder die qualitative Analyse. Bei den in der Natur vorkommenden Stoffen hat man auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, sowie auf die beim Verbrennen zurückbleibenden Mineralbestandtheile (Asche) zu prüfen, und bei den künstlich dargestellten Stoffen ausserdem auf das Vorhandensein von Chlor, Brom, Jod, Selen etc. Rücksicht zu nehmen. Wir wollen in dem Folgenden die Prüfung auf das Vorhandensein dieser Stoffe näher beschreiben.

Prüfung auf Kohlenstoff.

5. Alle organischen Körper geben beim Verbrennen mit Sauerstoff Kohlensäure; mischt man daher solche mit Kupferoxyd und erhitzt sie zum Glühen, so entwickelt sich Kohlensäure, welche leicht daran erkannt wird, dass sie, in Kalkwasser geleitet, einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk bewirkt.

Prüfung auf Wasserstoff.

6. Ein Gehalt an Wasserstoff giebt sich stets dadurch zu erkennen, dass die trockne organische Substanz beim Verbrennen mit Kupferoxyd Wasser entwickelt, welches sich an den kälteren Theilen des Apparates in Tropfen ansammelt. Oft entwickelt sich schon beim Glühen des organischen Stoffes für sich Wasser.

Prüfung auf Stickstoff.

7. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Stoffe entwickeln beim Erhitzen für sich in einer Glasröhre einen Geruch nach ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0031-1 DFG

brannten Federn; die hierbei entweichenden Dämpfe enthalten Ammoniak, dessen Gegenwart man leicht daran erkennt, dass ein mit Lackmus gefärbtes, durch Säuren geröthetes feuchtes Papier beim Einbringen in den beim Erhitzen entweichenden Dampf wieder blau gefärbt wird. Nähert man der Glasröhre, in welcher das Erhitzen stattfand, einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glasstab, so entstehen Nebel von Salmiak (I. 422.)

Besser noch verfährt man bei der Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff in der Weise, dass man die organische Substanz nicht für sich, sondern gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat erhitzt. Manche stickstoffhaltige organische Substanzen entwickeln nämlich beim Glühen für sich neben Ammoniak auch flüchtige Säuren, welche sich mit dem Ammoniak verbinden und die Reaction desselben auf Lackmus oder Chlorwasserstoffsäure aufheben. Beim Erhitzen mit Kali- oder Kalkhydrat werden die flüchtigen Säuren zurückgehalten, in stärkerer Hitze oft völlig zerstört, und das Ammoniak entweicht in freiem Zustande, so dass es sich leicht erkennen lässt.

Einen kleinen Gehalt an Stickstoff erkennt man am leichtesten in folgender Weise. Man mischt den organischen Stoff mit ein wenig Kalium und erhitzt in einem Proberöhrchen, wobei gewöhnlich eine schwache Verpuffung eintritt. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, kocht die Lösung mit etwas Eisenvitriol und macht sie hierauf mit Schwefelsäure schwach sauer. Das Kalium bildet mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen immer Cyankalium, und dieses verwandelt sich mit der Eisenoxydullösung in Ferrocyankalium (I. 512.), das mit dem stets gebildeten Eisenoxyd in saurer Lösung Berlinerblau abscheidet. Ein blauer Niederschlag, der hierbei entsteht, zeigt daher die Gegenwart von Stickstoff in der geprüften Substanz an.

Prüfung auf Schwefel.

8. Das sicherste Mittel, um einen Gehalt an Schwefel in einer organischen Substanz nachzuweisen, ist die Verbrennung derselben mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter, wobei der Schwefel auf Kosten des Sauerstoffs im Salpeter vollständig in Schwefelsäure übergeht. Löst man daher die durch Glühen weiss gewordene Mischung im Wasser auf, macht sie durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure sauer und setzt Chlorbarium zu, so entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, im Falle die untersuchte Substanz Schwefel enthielt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0032-7 DFG

Viele schwefelhaltige Stoffe (aber nicht alle) geben schon beim Erhitzen mit etwas Kalihydrat auf einem Silberblech (wozu man eine blanke Silbermünze nehmen kann) durch Bildung von schwarzem Schwefelsilber einen Gehalt an Schwefel zu erkennen.

Prüfung auf Phosphor.

9. Beim Verbrennen phosphorhaltiger organischer Substanzen mit einer Mischung von kohlensaurem Kali und Salpeter geht der Phosphor in Phosphorsäure über, die mit dem Kali in Verbindung tritt. Löst man die geglühte Masse in Wasser auf, neutralisirt sie mit Chlorwasserstoffsäure und versetzt sie hierauf mit überschüssigem Ammoniak und einer mit so viel Salmiak gemischten Lösung von schwefelsaurer Magnesia, dass letztere durch Ammoniak nicht getrübt wird so giebt sich die Gegenwart von Phosphorsäure durch einen weissen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (I. 465.) zu erkennen.

Prüfung auf Chlor, Brom, Jod

10. Die chlorhaltigen organischen Substanzen, in ihren Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, geben in der Regel keinen Niederschlag von Chlorsilber. In ähnlicher Weise verhalten sich meistens die brom- oder jodhaltigen Stoffe. Um eine organische Substanz auf einen Gehalt an diesen Elementen zu prüfen, glüht man dieselbe mit Kalkhydrat (wobei Chlor-, Brom-, oder Jodcalcium entsteht), löst die geglühte Masse in verdünnter Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ein Gehalt an Chlor, Brom oder Jod giebt sich durch einen käsigen Niederschlag zu erkennen, und man kann nun auf die gewöhnliche Weise leicht sehen, welcher von diesen Stoffen in dem Niederschlag enthalten ist.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Prüfung auf andere Elemente. Im Allgemeinen zerstört man die organische Verbindung und untersucht die dabei entstehenden unorganischen Producte. Einen Gehalt an Sauerstoff kann man nicht immer unmittelbar auffinden, und es bedarf oft der quantitativen Analyse, um das Vorhandensein von Sauerstoff zu erkennen.

Quantitative Elementar-Analyse.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

11. Die Menge des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, welche in einer organischen Substanz enthalten ist, wird immer gleich-

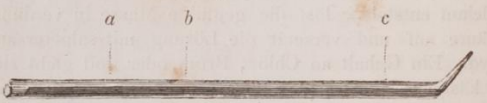
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0033-3 DFG

zeitig und in einer Operation bestimmt. Man verbrennt eine abgewogene Menge der organischen Substanz, verwandelt hierdurch den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser, und fängt beide, ohne etwas davon zu verlieren, in Apparaten auf, deren Gewicht bekannt ist, so dass durch die Gewichtszunahme die Menge der entstandenen Kohlensäure und des Wassers gefunden wird.

Als Verbrennungsmittel wendet man gewöhnlich Kupferoxyd an, welches man am besten durch Glühen aus salpetersaurem Kupferoxyd darstellt. Das Kupferoxyd giebt seinen Sauerstoff beim Glühen an die organische Substanz ab, und wird zu metallischem Kupfer reducirt. Da es leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so muss es vor jeder Operation von Neuem ausgeglüht, und noch heiss in eine weite Glasröhre eingefüllt werden, die man hierauf mit einem Kork verschliesst. Man lässt es darin soweit erkalten, dass es mit der organischen Substanz, ohne diese zu verändern, gemischt werden kann.

Die zur Analyse bestimmte organische Substanz, welche vorher fein gepulvert sein muss, wird genau abgewogen (gewöhnlich nimmt man 300 — 500 Milligramme), in einem lauwarmen Porcellanmörser mit dem Kupferoxyd innig gemischt und in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas eingefüllt. Diese Verbrennungsröhre (Fig. 1) ist vor der Glasbläserlampe am einen Ende in eine

Fig. 1.

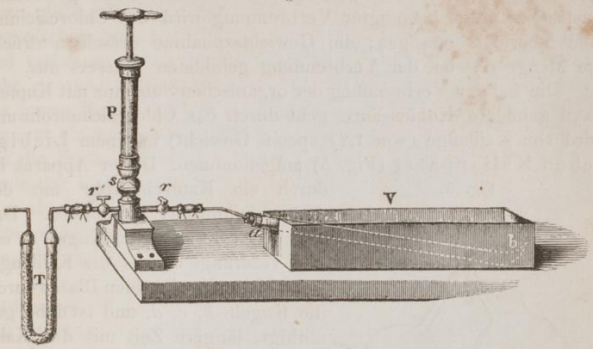


Spitze ausgezogen, hierauf gereinigt und getrocknet worden. Das Ende bis *c* füllt man mit reinem Kupferoxyd an, hierauf folgt bis *b* die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, und von da bis *a* das zum Ausspülen des Mörsers verwendete Kupferoxyd, und endlich füllt man die Röhre bis 1 Zoll vom Ende mit reinem Kupferoxyd an. Durch vorsichtiges Aufklopfen bewirkt man, dass der ganzen Länge der Röhre nach sich oben ein Canal bildet, durch welchen die Verbrennungsproducte entweichen können. Da während des Mischens im Mörser das Kupferoxyd und die organische Substanz aus der Luft Feuchtigkeit anziehen konnten, so muss man zur genauen Bestimmung des Wasserstoffs die aufgenommene Feuchtigkeit wieder entfernen. Man bringt daher die Verbrennungsröhre *ab* (Fig. 2) in Verbindung mit einer Hand-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0034-9

luftpumpe P, an deren andere Oeffnung eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre T angebracht ist. Um die Röhre zu erwärmen,

Fig. 2.



umgiebt man sie mit warmen Sand, oder man legt sie in einen Kasten von Weissblech, den man mit heissem Wasser anfüllt. Pumpt man die Röhre mittelst der Handluftpumpe wiederholt aus, und lässt jedesmal wieder Luft durch den Hahn r' eintreten, so entfernt man rasch alle hygroskopische Feuchtigkeit. Die so vorbereitete Röhre wird in einen langen, aus Eisenblech verfertigten Verbrennungsofen (Fig. 3) gelegt, und mittelst eines wohl getrockneten Korks mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Chlorcalciumrohre luftdicht verbunden. Dieser Apparat besteht aus einer mit Chlorcalciumstücken gefüllten Glasröhre von untenstehender Form (Fig. 4), welche bei f mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen die Glasröhre g geht. Der Kork wird hierauf bei f

Fig. 3.

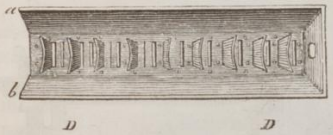


Fig 4.

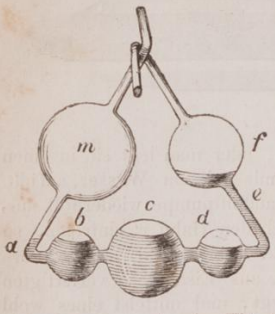
mit Siegellack überzogen. Das Chlorcalciumrohr wird vor dem Versuch gewogen; das bei dem Verbrennen des organischen Stoffs gebildete Wasser scheidet sich zum Theil zwischen a und b tropf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0035-5 DFG

barflüssig ab, und der übrige Theil wird von dem Chlorcalcium aufgenommen, so dass sämmtliches Wasser in der Röhre zurückbleibt und die durchstreichenden Gase vollkommen getrocknet austreten. Nach beendigter Verbrennung wird das Chlorcalciumrohr abermals gewogen; die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus.

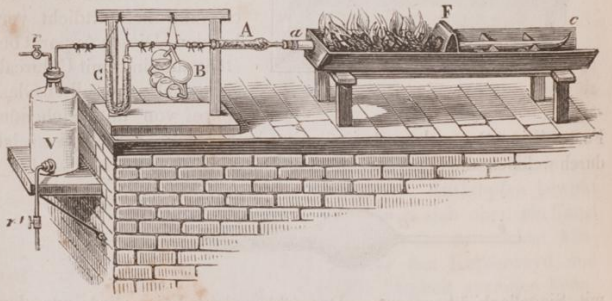
Die bei der Verbrennung der organischen Substanz mit Kupferoxyd gebildete Kohlensäure geht durch das Chlorcalciumrohr und wird von Kalilauge (von 1,27 specif. Gewicht) in einem Liebigschen Kaliapparat (Fig. 5) aufgenommen. Dieser Apparat ist durch ein Kautschukrohr mit der Chlorcalciumröhre verbunden. Das Gas tritt zuerst in die Kugel *m* ein und verdrängt daraus die Kalilauge, geht hierauf in einzelnen Blasen durch die Kugeln *b*, *c*, *d*, und ist dabei genöthigt, längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung zu bleiben, so dass sämmtliche Kohlensäure entzogen wird, und nur Stickstoff und Sauerstoff treten durch die Röhre *e* in die Kugel *f* und hieraus in die Luft.

Fig. 5.



Hat man diese Apparate vorgerichtet und in der in Fig. 6 dargestellten Weise verbunden, so kann man noch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre *C* anbringen

Fig. 6.



und hiermit einen Aspirator *V* verbinden; am einfachsten ist es, diese Apparate wegzulassen. Den vorderen Theil der Ver-

brennungsröhre umgiebt man hierauf mit glühenden Kohlen, schützt dabei die hinteren Theile vor der Wirkung der Hitze durch einen Schirm *F*, und rückt denselben, wenn das Kupferoxyd vorn glüht, allmälig nach hinten, so dass auch die Mischung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd zum Glühen kommt und verbrennt. Das Wasser verdichtet sich in dem Chlorcalciumrohr *A*, die Kohlensäure in dem Kaliapparat *B*, und wenn zuletzt die ganze Röhre rothglüht und keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat eintreten, ist die Verbrennung beendigt. Man bricht hierauf die Spitze der Röhre bei *c* ab, entfernt die Kohlen von dem Ende der Röhre und saugt langsam Luft ein, um alles Wasser und alle Kohlensäure in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate zu leiten, worauf der Apparat auseinandergenommen und die Wägung ausgeführt wird.

Man verbindet zuweilen den Kaliapparat *B* noch mit einer Uförmigen Röhre *C* und einem Aspirator *V*. Die Röhre *C* ist mit Stücken von Kalihydrat gefüllt, welche die geringe Menge von Wasserdampf aufnehmen, die in der aus *B* entweichenden Luft enthalten ist. Sie wird daher mit dem Kaliapparat *B* zusammen gewogen. Der mit Wasser gefüllte Aspirator *V* erleichtert das Durchsaugen von Luft zu Ende des Versuchs. Während der Verbrennung ist der obere Hahn *r* geöffnet, so dass die Luft durch ihn entweichen kann. Nach der Verbrennung schliesst man *r* und öffnet den unteren Hahn *r'*, so dass Wasser ausfliesst, welches durch Luft ersetzt wird, die bei *c* eindringt und den ganzen Apparat durchströmt.

Da die Zusammensetzung der Kohlensäure bekannt ist (sie enthält 27,27 Proc. Kohlenstoff) und ebenso die des Wassers (es enthält 11,11 Proc. Wasserstoff), so lässt sich aus dem Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers leicht die Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnen, welche in der zur Analyse verwendeten Menge der organischen Substanz enthalten ist.

12. Um in demselben Apparat flüchtige Flüssigkeiten zu analysiren, bringt man sie in vorher gewogene Glaskügelchen (Fig. 7), deren Spitze man hierauf zuschmilzt, worauf man durch abermalige Wägung die Menge der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Man füllt die Verbrennungsröhre etwa zum vierten Theil mit Kupferoxyd an, bringt das Kügelchen ein, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen

Fig. 7.

hat, und füllt endlich die ganze Röhre mit frisch ausgeglühtem, in einer verschlossenen Röhre erkaltetem Kupferoxyd an. Der Apparat wird wieder wie oben (Fig. 6) zusammengestellt, und nachdem die Röhre vorn zum Glühen erhitzt ist, erwärmt man auch den Theil der Röhre, welcher das mit Flüssigkeit gefüllte Kügelchen enthält, so dass die Dämpfe der Flüssigkeit langsam über das glühende Kupferoxyd streichen und zu Kohlensäure und Wasser verbrennen.

Nicht flüchtige Flüssigkeiten, Fette und dergl. bringt man in einem nachenförmigen Glasgefäss in die Verbrennungsröhre, vertheilt die Flüssigkeit längs der Wand der Röhre und füllt diese hierauf mit Kupferoxyd an.

13. Das oben beschriebene Verfahren lässt sich bei der Analyse der meisten organischen Stoffe anwenden, doch ist man in manchen Fällen genöthigt, einige Aenderungen eintreten zu lassen. Es giebt einige organische Substanzen, welche mit Kupferoxyd nur schwierig vollständig verbrennen, weil sie nicht innig mit demselben sich mischen lassen, aber beim Erhitzen viel Kohle abscheiden, die nicht mit einer zur Verbrennung genügenden Menge von Kupferoxyd in unmittelbare Berührung kommt. Solche schwerverbrennliche Stoffe verbrennt man gewöhnlich mit chromsaurem Bleioxyd. Der durch Fällen von saurem chromsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet und in der Glühhitze geschmolzen. Man pulvert das chromsaure Bleioxyd und erhitzt es unmittelbar vor dem Gebrauch in einer Porcellanschale über der Spirituslampe, und mischt es wie das Kupferoxyd mit der organischen Substanz. Es enthält viel mehr Sauerstoff als das Kupferoxyd, schmilzt beim Erhitzen und entwickelt in starker Glühhitze Sauerstoffgas, wodurch alle abgeschiedene Kohle verbrennt. Das chromsaure Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Kohle in Chromoxyd und metallisches Blei.

Häufig bringt man auch in das zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre etwas chlorsaures Kali, welches zuletzt erhitzt wird und dabei Sauerstoff entwickelt, wodurch alle ausgeschiedene Kohle verbrennt.

Stickstoffhaltige Substanzen geben beim Verbrennen oft Stickstoffoxydgas, welches mit Luft gemengt von der Kalilauge aufgenommen wird und das Gewicht der Kohlensäure zu hoch finden lässt. Bei stickstoffhaltigen Substanzen bringt man daher in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre eine Lage von Kupferdrehspänen, die man durch Glühen im Wasserstoffstrom vorher

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0038-2 DFG

mit einer rein metallischen Oberfläche versehen hat. Das glühende metallische Kupfer zersetzt das Stickstoffoxydgas und macht den Stickstoff frei.

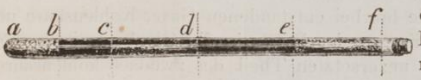
Bestimmung des Stickstoffs.

14. Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, nach welchen man den in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoff bestimmt. Entweder isolirt man den Stickstoff und bestimmt das Volum des erhaltenen Stickstoffgases, oder man führt den Stickstoff in Ammoniak über, dessen Menge man durch Wägen des Platinsalmiaks ermittelt. In beiden Fällen lassen sich viele Abänderungen an dem Verfahren anbringen, und wir wollen nur zwei Methoden beschreiben, welche vorzugsweise angewendet werden.

15. Bestimmung des Stickstoffs dem Volum nach. Man erhält den in einer organischen Verbindung enthaltenen Stickstoff stets in Gasform, wenn man die organische Substanz mit Kupferoxyd verbrennt, und die gasförmigen Producte über glühendes Kupfer leitet, um beigemengtes Stickstoffoxydgas zu zerstören; der Wasserdampf verdichtet sich zu tropfbar flüssigem Wasser und die Kohlensäure entfernt man durch Kalilauge. Die einzige Schwierigkeit, die man zu überwinden hat, ist die Abhaltung von atmosphärischer Luft, und dies bewirkt man am besten durch einen Strom von Kohlensäure, den man durch den ganzen Apparat leitet. Man verfährt daher in folgender Weise.

Man bringt in eine am einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre *a f* (Fig. 8) von etwa 3 Fuss Länge, 30 Gramme zweifach-kohlensaures Natron, *a b*, davor eine Schicht, *b c*, Kupferoxyd, worauf man die mit viel Kupferoxyd gemischte und vorher abgewogene Menge der zu analysirenden Substanz in die Röhre einfüllt, *c d*, welche die Röhre höchstens bis zur Hälfte anfüllen darf. Vor diese Mischung bringt man wieder eine Schicht, *d e*, reines Kupferoxyd und füllt hierauf die Röhre bis *f* mit Kupferdrehspänen von rein metallischer Oberfläche an.

Fig. 8.

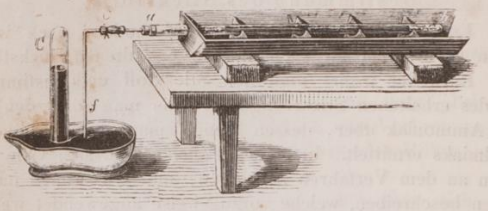


Die so vorgerichtete Röhre *a b* (Fig. 9 a. f. S.) legt man in einen Verbrennungsofen, befestigt daran mittelst eines gut schliessenden Korks eine gebogene Röhre *e f* und taucht diese in eine kleine Quecksilberwanne unter. Man erwärmt nun zuerst das zweifach-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0039-0 DFG

kohlensaure Natron bei *b* durch einige glühende Kohlen, und verdrängt durch die entweichende Kohlensäure und den Wasserdampf

Fig. 9.



die in der Röhre enthaltene atmosphärische Luft, welche in Blasen durch das Quecksilber streicht. Wenn eine für sich gesammelte Probe des austretenden Gases von Kalilauge vollständig absorbirt wird, bringt man eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasglocke *C*, in welche man 50—60 Cubikcentimeter Kalilauge aufsteigen lässt, über die Mündung der Gasleitungsröhre, und erhitzt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre durch Umgeben mit glühenden Kohlen. Ist in dieser Weise der vordere Theil der Röhre rothglühend, so erhitzt man, allmälig weiter schreitend, auch die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, sowie gleichzeitig die hinter derselben befindliche Schicht von reinem Kupferoxyd. Hat man zuletzt die ganze Mischung zum Glühen gebracht, so ist alle organische Substanz verbrannt, und man muss nun wieder die hierbei entstandenen Gase, Kohlensäure und Stickstoff, vollständig aus der Röhre in die Glocke treiben, weshalb man den noch unzersetzten Theil des zweifach-kohlensauren Natrons mit glühenden Kohlen umgiebt, so dass abermals ein Strom von Kohlensäure sich entwickelt.

Die Kohlensäure, sowohl die bei der Verbrennung gebildete, als auch die aus dem zweifach-kohlensauren Natron entwickelte, wird von der Kalilauge in der Glocke absorbirt, so dass nur das Stickstoffgas übrig bleibt, dessen Menge man misst. Zu diesem Zweck bringt man die Glocke in einen grossen Cylinder mit destillirtem Wasser, wobei das Quecksilber niedersinkt und die Kalilauge sich mit dem Wasser mischt. Man erneuert das Wasser und lässt die Glocke einige Stunden stehen, bis Gas und Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben. Man misst hierauf die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0040-1 DFG

Menge des Gases, bemerkt die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, womit man die nöthigen Angaben hat, um die Gewichtsmenge des erhaltenen Stickstoffs berechnen zu können. Bedeutet nämlich V das gemessene Volum des Stickstoffgases in Cubikcentimetern, b den Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers nach der 100theiligen Scala, w die Spannung des Wasserdampfes für die Temperatur t in Millimetern ausgedrückt, so ist das Gewicht des erhaltenen Stickstoffgases in Grammen

$$= \frac{V.(b-w)}{760.(1+0{,}00365\ t)} \times 0{,}0012562.$$

16. Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak. Die meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen entwickeln beim Glühen mit Alkalihydraten sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak. Der hierzu nothwendige Wasserstoff wird entweder von der organischen Substanz selbst geliefert, oder von dem Hydratwasser des Alkalis, dessen Sauerstoff einen Theil des Kohlenstoffs oxydirt. Statt der reinen Alkalien eignet sich zur Anwendung besser eine Mischung von Kalkhydrat mit Natronhydrat, welche man erhält, wenn man in eine concentrirte Natronlauge etwa doppelt so viel Aetzkalk einträgt, als die Lösung Natronhydrat enthält, und das überschüssige Wasser durch schwaches Glühen in hessischen Tiegeln entfernt. Das hierdurch erhaltene Gemenge von Kalk und Natronhydrat, der sogenannte Natronkalk, wird gepulvert und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

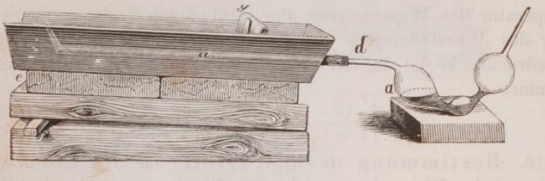
Er hat vor reinen Alkalihydraten den Vorzug, dass er in der Glühhitze nicht schmilzt und die Röhren daher weniger angreift. Das Ammoniak wird in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und in Verbindung mit Platinchlorid gesammelt und gewogen.

Die Ausführung der Analyse geschieht zweckmässig in folgender Weise. Man wägt die zu analysirende vorher fein gepulverte Substanz genau ab, vermischt sie mit der 6—10fachen Menge Natronkalk in einem lauwarmen Mischungsmörser, bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre, ähnlich den bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewendeten, spült den Mörser mit Natronkalk aus, und füllt damit die Röhre fast vollständig an. Vor die Mischung bringt man noch einen lockeren Pfropf von ausgeglühtem Asbest, welcher verhindert, dass von dem leichten Natronkalk Theile durch den Gasstrom übergerissen werden. An das offene Ende der Verbrennungsröhre befestigt man luftdicht einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllten Kugelapparat,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0041-7 DFG

durch welchen die Gase streichen und worin das Ammoniak zurückgehalten wird. Die Röhre *a* wird in dem Verbrennungsofen (Fig. 10) erhitzt. Man umgiebt zuerst den vorderen Theil der

Fig. 10.



Röhre mit glühenden Kohlen und schützt dabei die Mischung durch den Schirm *g* vor der Einwirkung der Hitze. Ist die Röhre vorn völlig glühend, so rückt man den Schirm allmälig nach hinten, bis die ganze Röhre rothglüht. Meistens entwickelt sich hierbei neben Ammoniak auch freies Wasserstoffgas oder Kohlenwasserstoff, während die Kohlensäure von dem Natron zurückgehalten wird. Nach beendigter Verbrennung, wobei die anfangs geschwärzte Masse wieder ganz weiss geworden sein muss, bricht man die Spitze der Verbrennungsröhre ab, und saugt etwas Luft durch den Apparat, um sämmtliches Ammoniak in das zur Aufnahme desselben bestimmte Gefäss zu leiten. Man nimmt nun den Kugelapparat ab, giesst die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und spült den Apparat mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird mit Zweifach-Chlorplatin versetzt und im Wasserbad eingedampft.

Der Rückstand enthält neben Chlorplatinammonium (Platinsalmiak) das überschüssig zugesetzte Zweifach-Chlorplatin; man versetzt ihn mit einer Mischung von Alkohol und Aether, worin das Zweifach-Chlorplatin sich löst, der Platinsalmiak aber vollkommen unlöslich ist, so dass er auf einem Filter damit ausgewaschen werden kann. Hat man das Filter vorher gewogen, so trocknet man den Platinsalmiak bei 100° und wägt ihn mit dem Filter. 100 Thle. Chlorplatinammonium enthalten 7,624 Thle. Ammoniak oder 6,28 Thle. Stickstoff. Man kann auch den Platinsalmiak glühen und das hinterbleibende Platin wägen. 1 Aeq. Platin entspricht 1 Aeq. Stickstoff, oder auf je 100 Thle. Platin sind 14,20 Thle. Stickstoff in der untersuchten Substanz vorhanden gewesen.

17. Die erste Methode lässt sich auf alle stickstoffhaltigen organischen Verbindungen anwenden; aber nicht in allen wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0042-3 DFG

nach dem zweiten Verfahren sämmtlicher Stickstoff in der Form von Ammoniak erhalten. Diejenigen künstlich dargestellten organischen Stoffe, welche Salpetersäure oder überhaupt ein Oxyd des Stickstoffs enthalten, verwandeln beim Glühen mit Natronkalk nur einen Theil des Stickstoffs in Ammoniak; sie lassen sich also nach der zweiten Methode nicht analysiren. Andere organische Stoffe, z. B. Indigo, entwickeln den Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht als Ammoniak, sondern verbunden mit Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von organischen Basen. In letzterem Fall lässt sich indessen das zweite Verfahren doch anwenden, indem man jedoch nicht die Platinverbindung, sondern nur das beim Glühen hinterbleibende Platin wägt, weil in allen diesen Fällen der Niederschlag auf 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthält.

Bestimmung des Sauerstoffs.

18. Der Sauerstoffgehalt der organischen Stoffe wird immer auf indirectem Weg, durch den sogenannten Verlust bestimmt. Enthält eine organische Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so ermittelt man durch die Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet denselben auf 100 Gewichtstheile der organischen Substanz und nimmt das Fehlende für Sauerstoff an. In derselben Weise verfährt man mit der Bestimmung des Sauerstoffgehalts organischer Substanzen, welche ausserdem noch Stickstoff, Chlor u. s. w. enthalten; man bestimmt den procentischen Gehalt an allen Elementen, und ergänzt die Summe derselben auf 100 Gewichtstheile durch Hinzurechnung der erforderlichen Menge von Sauerstoff.

Wir wollen an einem Beispiel die Berechnung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalts zeigen.

Bei der Verbrennung des Rohrzuckers mit Kupferoxyd geben 0,300 Grm. Substanz 0,463 Grm. Kohlensäure und 0,174 Grm. Wasser.

Da die Kohlensäure 27,27 Proc. Kohlenstoff, das Wasser 11,11 Proc. Wasserstoff enthält, so berechnet sich die procentische Zusammensetzung des Rohrzuckers nach obiger Analyse:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0043-9 DFG

Kohlenstoff . . $\frac{0,463}{0,300} \times 27,27 = 42,09$

Wasserstoff . . $\frac{0,174}{0,300} \times 11,11 = 6,44$

Summa 48,53

Sauerstoff (Verlust) 51.47

100,00

Bestimmung des Chlor-, Brom, Jod- und Schwefelgehalts.

19. Zur quantitativen Bestimmung der übrigen in organischen Verbindungen zuweilen vorkommenden Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor u. s. w., verfährt man genau in derselben Weise wie bei der qualitativen Prüfung auf diese Stoffe angegeben ist, mit dem Unterschied, dass man eine abgewogene Menge des Stoffes anwendet, und die Menge der daraus enthaltenen Producte (schwefelsaurer Baryt, Chlor-, Brom-, Jodsilber) gleichfalls wägt.

Ermittelung der chemischen Formel der organischen Verbindungen.

20. Wir haben im Vorhergehenden gesehen, wie man die procentische Zusammensetzung der organischen Stoffe ermittelt, und es handelt sich nun darum, diese durch eine chemische Formel darzustellen. Dividirt man die in einem gewissen Gewicht, z. B. in 100 Theilen eines organischen Stoffes enthaltene Menge von Kohlenstoff durch das Aequivalent des Kohlenstoffs, die Menge des Wasserstoffs durch das Aequivalent des Wasserstoffs, die Menge des Sauerstoffs durch das Aequivalent des Sauerstoffs, so drücken, wie leicht einzusehen, die Quotienten das Verhältniss der Anzahl der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalente aus, welche in dem organischen Stoff mit einander verbunden sind. Man hätte diese Verhältnisszahlen nur durch die einfachsten Zahlen darzustellen, um die Zusammensetzung des Körpers durch die einfachste chemische Formel ausgedrückt zu haben. Da aber die chemische Analyse, sowie überhaupt jede Messung und Wägung, eine gewisse Abweichung von der Wirklichkeit, oder einen sogenannten Fehler enthält, so kann eine solche chemische Formel noch als statthaft angenommen werden, auch wenn die daraus berechnete procentische Zusammensetzung nicht genau mit der durch den Versuch gefundenen übereinstimmt, vorausge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0044-5

setzt, dass die Abweichung nicht grösser ist, als die Fehler bei guten Analysen, welche durch die Erfahrung auf 0,2—0,3 Proc. für den Kohlenstoffgehalt, und 0,1—0,2 Proc. für den Wasserstoffgehalt festgestellt sind.

21. Die chemische Formel eines Stoffes soll indessen mehr als der blosse Ausdruck der procentischen Zusammensetzung desselben sein; sie soll ausserdem aussprechen, wie viel Aequivalente der einzelnen Elemente in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind.

Die procentische Zusammensetzung der reinen Essigsäure lässt sich z. B. durch die Formel CHO darstellen, die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die chemische Formel der Essigsäure das Vierfache des vorhergehenden procentischen Ausdrucks ist, nämlich: $C_4 H_4 O_4$, weil die hierdurch dargestellte Menge von Essigsäure sich mit 1 Aeq. Basis vereinigt.

Um daher die wirkliche chemische Formel eines Körpers zu finden, muss man ausser seiner procentischen Zusammensetzung noch das Gewicht des Aequivalents desselben kennen, oder man muss auf irgend eine Weise ermitteln, wie viele Aequivalente Kohlenstoff (oder Wasserstoff oder Sauerstoff) in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind, woraus sich das nach der procentischen Zusammensetzung berechnete Verhältniss der Elemente durch eine chemische Formel darstellen lässt. Die Analyse des Alkohols hat z. B. gezeigt, dass das Verhältniss der darin enthaltenen Elemente durch die Formel $C_2 H_3 O$ dargestellt werden kann; durch andere Versuche hat sich aber ergeben, dass der Alkohol 4 Aeq. Kohlenstoff enthält, wonach obige Formel verdoppelt werden muss, so dass die wahre chemische Formel des Alkohols $C_4 H_6 O_2$ ist.

22. Die organischen Stoffe besitzen theils den Charakter von Säuren, theils von Basen, theils sind sie indifferenter Natur. Man hat daher, je nach der Natur des zu untersuchenden Stoffes, verschiedene Wege zur Bestimmung des Aequivalents desselben einzuschlagen.

Um das Aequivalent einer Säure zu bestimmen, sucht man ein neutrales Salz derselben darzustellen, und ermittelt die mit 1 Aeq. der Basis verbundene Menge des organischen Stoffes welche das Aequivalent der Säure ausdrückt. Hierzu eignen sich besonders die Silberoxydsalze, weil sie in der Regel wasserfrei sind und keinen Ueberschuss von Basis enthalten. Man verbrennt in einem Porcellantiegel eine getrocknete und genau abgewogene Menge des Silbersalzes und bestimmt die Menge des hierbei hin-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0045-1 DFG

terbleibenden reinen Silbers. Berechnet man hierauf die mit 1 Aeq. Silberoxyd (116 Gew.-Thle.) verbundene Menge der organischen Substanz, so drückt dieselbe 1 Aeq. der Säure aus; in dem Säurehydrat ist statt 1 Aeq. Silberoxyd 1 Aeq. Wasser enthalten. Hat man ferner durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Säurehydrats ermittelt, so berechnet man hierauf, wie viel von den einzelnen Elementen in dem durch das Aequivalent des Säurehydrats ausgedrückten Gewicht enthalten ist, und erfährt durch Division mit dem Aequivalentgewicht der einzelnen Elemente die Anzahl der in dem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementaräquivalente.

Wir wollen dies an einem Beispiel zeigen:

Durch die Verbrennung des Essigsäurehydrats mit Kupferoxyd hat man folgende Zusammensetzung dieser Säure gefunden*):

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,67
Sauerstoff	53,33
	100,00.

Dividirt man durch die dazu gehörigen Aequivalentgewichte der Elemente, so drücken die Quotienten das Verhältniss der in der Verbindung enthaltenen Anzahl der Elementaräquivalente aus:

Für den Kohlenstoff . . $\frac{40,00}{6} = 6,67$

Für den Wasserstoff . . $\frac{6,67}{1} = 6,67$

Für den Sauerstoff . . $\frac{53,33}{8} = 6,67.$

Diese Zahlen zeigen, dass die in dem Essigsäurehydrat enthaltene Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffäquivalenten in dem Verhältniss von 1 : 1 : 1 steht, oder dass die procentische Zusammensetzung der Essigsäure durch die Formel C H O dargestellt werden kann.

Stellt man das essigsaure Silberoxyd dar, und verbrennt eine abgewogene Menge desselben in einem Porcellantiegel, so findet man, dass dasselbe in 100 Theilen 64,67 Thle. Silber und mithin 69,46 Theile Silberoxyd enthält. Die Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyds ist daher:

---

*) Wir nehmen hierbei an, um das Verständniss nicht unnöthig zu erschweren, dass die directe Analyse absolut genaue Resultate geliefert habe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0046-6

Silberoxyd	69,46
Wasserfreie Essigsäure	30,54
	100,00.

Berechnet man hieraus, wie viel wasserfreie Essigsäure mit 1 Aeq. oder 116 Gewichtstheilen Silberoxyd verbunden ist, so findet man:

$$69{,}46 : 116 = 30{,}54 : x = 51{,}0 \text{ Essigsäure.}$$

Das Aequivalent der wasserfreien Essigsäure wiegt also 51,0, und wenn man hierzu das Gewicht von 1 Aeq. Wasser (9 Gewichtstheile) addirt, so findet man das Aequivalent des Essigsäurehydrats· $51{,}0 + 9 = 60{,}0$.

Berechnet man die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats auf 60 Gewichtstheile, so findet man:

Kohlenstoff . .	$24 = 4 \times 6 = 4$	C,
Wasserstoff .	$4 = 4 \times 1 = 4$	H,
Sauerstoff . .	$32 = 4 \times 8 = 4$	O.
	60.	

Die chemische Formel des Essigsäurehydrats ist hiernach $C_4 H_4 O_4$.

23. Um das Aequivalent einer Basis zu bestimmen, verbindet man dieselbe mit einer starken Säure und analysirt das Salz, indem man sowohl die Menge der Säure, als auch die Menge der in dem organischen Stoff enthaltenen Elementarbestandtheile ermittelt. Es ist hierauf leicht, die mit 1 Aequivalent der Säure verbundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen, und durch Division mit den dazu gehörigen Aequivalentgewichten die Anzahl der Elementaräquivalente zu ermitteln.

Die Zusammensetzung der Salze der organischen Basen entspricht derjenigen der Ammoniaksalze. Die Salze der Sauerstoffsäuren enthalten stets auf 1 Aeq. der Säure noch 1 Aeq. Wasser, und in den Salzen der Wasserstoffsäuren ist 1 Aeq. der Wasserstoffsäuren geradezu mit 1 Aeq. der Basis vereinigt, ohne dass eine Abscheidung von Wasser stattgefunden hat.

Wir wollen, um ein Beispiel anzuführen, die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Kreatinins berechnen. Durch die Analyse wurde folgende procentische Zusammensetzung dieses Salzes gefunden:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0047-2 DFG

Kohlenstoff	32,11
Wasserstoff	5,35
Stickstoff	28,09
Sauerstoff	10,71
Chlor	23,74
	100,00.

Berechnet man diese Zusammensetzung auf 1 Aeq. oder 35,5 Gewichtstheile Chlor, so findet man:

Kohlenstoff . . .	48	= 8 × 6	= 8	C,
Wasserstoff . . .	8	= 8 × 1	= 8	H,
Stickstoff . . .	42	= 3 × 14	= 3	N,
Sauerstoff . . .	16	= 2 × 8	= 2	O,
Chlor	35,5	= 1 × 35,5	= 1	Cl.

Die chemische Formel des chlorwasserstoffsauren Kreatinins ist also: $C_8 H_8 N_3 O_2 Cl$, oder wenn man hiervon 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure, HCl, abzieht, so findet man die Formel des Kreatinins: $C_8 H_7 N_3 O_2$, womit die directe Analyse des freien Kreatinins übereinstimmt; denn diese ergab folgende procentische Zusammensetzung:

	Aeq.	Berechnet.		Gefunden.
Kohlenstoff	8	48	42,48	42,48
Wasserstoff	7	7	6,19	6,19
Stickstoff	3	42	37,17	37,17
Sauerstoff	2	16	14,16	14,16
1 Aeq. Kreatinin		113	100,00	100,00.

Statt das chlorwasserstoffsaure Salz zu analysiren, kann man eben so gut das schwefelsaure oder salpetersaure Salz der Analyse unterwerfen, und die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Säure berechnen.

In vielen Fällen wendet man zur Bestimmung des Aequivalents der organischen Basen die Doppelsalze an, welche dieselben mit Zweifach-Chlorplatin bilden, und deren Zusammensetzung der des Chlorplatinammoniums, $NH_3 . HCl + PtCl_2$, entspricht, wenn man darin 1 Aeq. Ammoniak durch 1 Aeq. der organischen Basis ersetzt. Bestimmt man in demselben die Menge des Platins und berechnet hierauf die Zusammensetzung auf 1 Aeq. Platin (98,6 Gewichtstheile), so hat man nur die Gewichte von 2 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure abzuziehen, um das Aequivalentgewicht der organischen Basis zu erhalten.

24. Da die indifferenten Stoffe keine Verbindungen eingehen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0048-8 DFG

so muss man zur Bestimmung ihres Aequivalents einen anderen Weg einschlagen. Im Allgemeinen sucht man dieselben in mehrere andere Verbindungen von bekanntem Aequivalent zu zerlegen, oder man verwandelt sie durch Einwirkung verschiedener Reagentien in andere Stoffe von bekannter Formel, zu denen sie in einer nachweisbaren Beziehung stehen.

Die Analyse des Essigäthers hat ergeben, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_2 H_2 O$ ausgedrückt ist; bei der Behandlung desselben mit Kalilauge spaltet sich aber derselbe in gleiche Aequivalente Aethyloxydhydrat, $HO . C_4 H_5 O$, und Essigsäurehydrat, $HO . C_4 H_3 O_3$, und man ersieht hieraus, dass der Essigäther 8 Aeq. Kohlenstoff enthält; vervierfacht man daher obigen Ausdruck der Zusammensetzung des Essigäthers, so erhält man für das Aequivalent desselben die Formel: $4 (C_2 H_2 O) = C_8 H_8 O_4 = C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3$.

Die Analyse des Bittermandelöls ergab die durch die Formel $C_7 H_6 O$ darstellbare Zusammensetzung; beim Stehen an der Luft nimmt das Bittermandelöl Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoesäure, deren Formel durch die Analyse ihrer Salze zu $C_{14} H_6 O_4$ bestimmt wurde. Man sieht hieraus, dass obige Formel des Bittermandelöls verdoppelt werden muss:

$$2 (C_7 H_6 O) = C_{14} H_6 O_2 ; C_{14} H_6 O_2 + 2 O = C_{14} H_6 O_4 .$$

25. Es ist bekannt (I. 704.), dass die Volume der in Verbindung tretenden einfachen Gase unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss stehen, und dass ferner das Volum der entstehenden Verbindung, im gasförmigen Zustand, zu der Summe der in Verbindung getretenen Gase in einem durch einfache Zahlen ausdrückbaren Verhältniss steht. Dieses Gesetz findet nicht nur auf die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoffe Anwendung, sondern wahrscheinlich auf alle ohne Zersetzung flüchtigen Stoffe, wenn man sie bei so hohen Temperaturen untersucht, dass ihr Dampf, wenigstens annähernd, das Ausdehnungsverhältniss der permanenten Gase zeigt. Auch auf die organischen Verbindungen findet dieses Gesetz Anwendung. Das Aequivalent der meisten flüchtigen organischen Verbindungen wird im Dampfzustand durch 4 Volume dargestellt, wenn 1 Aeq. Sauerstoff 1 Volum einnimmt; eine kleinere Anzahl enthält in einem Aequivalent 2 Volume Dampf; andere Verhältnisse kommen nicht vor.

Es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Dichtigkeit des Dampfes organischer Verbindungen kennen zu lernen, da man hierin ein Mittel besitzt, die Richtigkeit einer chemischen Formel zu controliren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0049-6 DFG

26. Die Dampfdichte eines Stoffes, oder das specif. Gewicht im Dampfzustand, ist das Verhältniss zwischen dem Gewicht eines gewissen Volums des Dampfes und dem Gewicht desselben Volums atmosphärischer Luft bei gleichem Druck und derselben Temperatur. Das Gewicht P (in Grammen ausgedrückt) eines gewissen Volums V (in Cubikcentimetern angegeben) atmosphärischer Luft lässt sich leicht für jede Temperatur t, und jeden Druck b nach folgender Formel berechnen.

$$P = 0{,}0012932 \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \cdot \frac{b}{760} \cdot V.$$

Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, handelt es sich nur darum, das Gewicht P' eines bekannten Volums V bei einer Temperatur t und dem Druck b zu ermitteln, um diese mit dem Gewicht P von atmosphärischer Luft vergleichen zu können.

Man wendet hierzu zwei verschiedene Methoden an; entweder misst man den Raum, welchen ein bekanntes Gewicht des Dampfes unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen einnimmt, oder man verdampft in einem Raum von bekanntem Inhalt und wägt die Menge des denselben füllenden Dampfes.

27. Um nach dem ersten Verfahren, welches sich indessen nur für unter 100° siedende Flüssigkeiten eignet, die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, nimmt man einen nach Cubikcentimetern graduirten Glascylinder C (Fig. 11), den man gut getrocknet hat, füllt ihn mit trocknem Quecksilber an und kehrt ihn unter das in einer gusseisernen Wanne V befindliche Quecksilber um. Man füllt hierauf eine gewogene kleine Glaskugel (Fig 12) mit der Flüssigkeit ganz an, deren Dampfdichte man bestimmen will, und wägt, nachdem man die Enden der Röhren zugeschmolzen hat, die Kugel wieder, wodurch man das Gewicht der darin enthaltenen Flüssigkeit erfährt. Die kleine Glaskugel lässt man in den Cylinder C aufsteigen, umgiebt hierauf denselben mit einem an beiden Enden offenen Glascylinder, den man mit Wasser anfüllt, und bringt die Röhre C durch den Halter ab und die drei Arme efg in eine senkrechte Lage. Man erhitzt die eiserne Wanne über glühenden Kohlen; durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Flüssigkeit zerbricht bald die Glaskugel, und bei hinreichend erhöhter Temperatur verwandelt sich die Flüssigkeit vollständig in Dampf, welcher das Quecksilber in dem Cylinder C niederdrückt. Man erhitzt so lange, bis das Wasser in der äusseren Hülle kocht, oder bis bei gehörig regulirtem Feuer das Thermometer t einige Zeit lang eine constante Temperatur anzeigt. Mit der Krücke

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0050-7 DFG

p n m kann man das Wasser gehörig bewegen, so dass seine Temperatur gleichförmig ist. Hat man eine constante Temperatur erreicht, so bemerkt man genau den Theilstrich *a* (welcher dem bekannten Volum *V* entspricht), auf welchem das Quecksilber in dem Cylinder steht, und bringt die Spitze der Schraube *r* mit der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne in Berührung, entfernt hierauf das Wasser und den äusseren Glascylinder, setzt endlich so viel Quecksilber zu, dass die Spitze der Schraube *r* wieder davon berührt wird, und bemerkt den Theilstrich des graduirten Cylinders, an welchem das Quecksilber aussen steht. Der Zwischenraum zwischen den beiden Theilstrichen giebt die Grösse (*h*) der Quecksilbersäule an, welche, zu der Spannung des Dampfes addirt, dem Luftdruck das Gleichgewicht hielt. Man erhält daher die Spannung des Dampfes, wenn man von dem Barometerstand *b* die Quecksilbersäule *h* abzieht. Man kennt also den Raum *V*, welchen ein gewisses Gewicht *p* der untersuchten Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 und dem Druck $(b-h)$ im Dampfzustand einnimmt; derselbe Raum würde, mit Luft gefüllt, unter den nämlichen Druck- und Temperaturverhältnissen

Fig. 11.

Fig. 12.

$$= 0{,}0012932 \,.\, V \,.\, \frac{(b-h)}{(1+0{,}00367\ t)\ 760}$$

wiegen, und hieraus findet man die Dampfdichte

$$D = \frac{p \,.\, (1 + 0{,}00367\ t) \,.\, 760}{0{,}001293 \,.\, V \,.\, (b-h)}.$$

28. Die zweite Methode lässt sich auch für höhere Temperaturen und daher allgemeiner anwenden. Man wendet hierbei einen 400—500 Cubikcentimeter fassenden Glasballon (Fig. 13 a. f. S.) an, den man in eine gebogene, aber offene Spitze *a* ausgezogen hat. Derselbe wird im Inneren erst getrocknet, indem man ihn

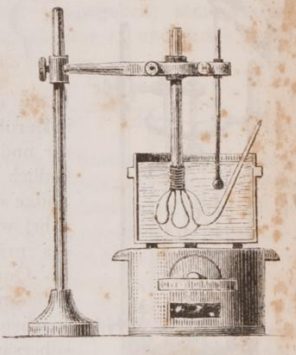
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0051-3 DFG

erwärmt und die Luft wiederholt auspumpt, hierauf bei einer gemessenen Temperatur t^0 gewogen, und endlich mit einer beliebigen Menge (etwa 10 Grammen) der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Der Ballon wird zweckmässig in dem in Fig. 14 dar-

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.



gestellten Halter befestigt, und in dem Apparate Fig. 15 in einer eisernen mit Oel gefüllten Wanne über Kohlenfeuer erhitzt. Das Thermometer ist an derselben Klemme befestigt und zeigt die Temperatur des Bades genau an. Man erhitzt über Kohlenfeuer so, dass nach einiger Zeit die Temperatur erreicht ist, in welcher man die Bestimmung der Dampfdichte vornehmen will, und erhält diese einige Zeit constant. Sobald der Siedepunkt der eingeschlossenen Flüssigkeit erreicht ist, verwandelt sich diese in Dampf, welcher die Luft vertreibt und zuletzt selbst zum Theil entweicht. Mit einer kleinen Weingeistlampe erwärmt man die aus dem Oelbad hervorragende Spitze des Ballons und schmilzt sie hierauf mit der Löthrohrflamme zu. Man bemerkt die Temperatur t' des Oelbades hierbei und den Stand des Barometers b'. Man nimmt nun den Ballon aus dem Oelbade, reinigt ihn, wenn er erkaltet ist, und wägt ihn. Es handelt sich zunächst darum, den Rauminhalt des Ballons zu bestimmen, und zu sehen, ob in demselben keine Luft zurückgeblieben ist; man bricht daher die Spitze des Ballons unter Quecksilber ab, welches denselben ganz anfüllt, wenn alle Luft durch den Dampf ausgetrieben war; die Flüssigkeit, welche durch Condensation des Dampfes in dem Ballon enthalten ist, wird mit der Pipette herausgenommen und durch Quecksilber ersetzt. Hat man in dieser Weise den Ballon ganz

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0052-9 DFG

mit Quecksilber gefüllt, so entleert man ihn in ein graduirtes Gefäss und misst die Menge desselben, wodurch man den Inhalt des Ballons bei der gewöhnlichen Temperatur erfährt.

Füllt sich bei dem Abbrechen der Spitze der Raum nicht vollständig mit Quecksilber an, so hatte der Dampf nicht alle atmosphärische Luft entfernt; man lässt alsdann die zurückgebliebene Luft in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre aufsteigen und misst sie. In diesem Falle muss man eine Correction an den Resultaten anbringen. Man hat also durch Wägung und Messung folgende Angaben erhalten:

P Gewicht in Grammen des mit Luft bei der Temperatur t und dem Barometerstand b gefüllten Ballons.

P' Gewicht in Grammen des mit Dampf bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' gefüllten Ballons.

V Rauminhalt des Ballons bei der Temperatur t.

Es berechnet sich hieraus zuerst das Gewicht p der atmosphärischen Luft in dem Ballon bei t Temperatur und b Druck zu

$$p = 0{,}0012932\ V.\ \frac{1}{1 + 0{,}00367\ t} \cdot \frac{b}{760};$$

daher das Gewicht des Glases zu $P - p$. Das Gewicht des Dampfes ist daher: $P' - (P - p)$.

Da das Glas sich in der Wärme ausdehnt, so ist der Inhalt V' des Ballons bei der Temperatur t', wenn k den Ausdehnungscoefficienten des Glases darstellt, $V' = V\,(1 + kt')$.

Das Volum V' des untersuchten Dampfes bei der Temperatur t' und dem Barometerstand b' wiegt also $P' - (P - p)$; das Gewicht eines gleichen Volums atmosphärischer Luft beträgt:

$$0{,}0012932\ \ V(1 + kt') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}$$

und die gesuchte Dampfdichte ist daher:

$$\frac{P' - (P - p)}{0{,}0012932\ \ V(1 + kt') \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t'} \cdot \frac{b'}{760}}.$$

29. Um die durch den Versuch gefundene Dampfdichte mit der aus der Formel berechneten zu vergleichen, oder um das Verdichtungsverhältniss zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise.

Die hypothetische Dampfdichte des Kohlenstoffs wird zu 0,8292 angenommen, wenn das Aequivalentvolum desselben im gasförmigen Zustand gleich 1 gesetzt wird. Zieht man nämlich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0053-5 DFG

von der Dichtigkeit des Kohlenoxydgases 0,9674
die halbe Dichtigkeit des Sauerstoffgases 0,5528

ab, so bleibt die halbe Dichtigkeit des Kohlenstoffgases 0,4146, wobei vorausgesetzt wird, dass das Kohlenoxydgas aus gleichen Volumen Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent wird gleichfalls durch 1 Volum dargestellt. Die Dichtigkeit des Wasserstoffgases ist 0,0692, sein Aequivalent enthält 2 Volume. Wir wollen hiernach die theoretische Dampfdichte des Alkohols, $C_4 H_6 O_2$, berechnen:

4 Aeq.	Kohlenstoff	=	4 Vol.	Dampf.	=	4 × 0,8292	=	3,3168
6 »	Wasserstoff	=	12 »	»	=	12 × 0,0692	=	0,8304
2 »	Sauerstoff	=	2 »	»	=	2 × 1,1056	=	2,2112
1 Aeq.	Alkohol	=	4 Vol.	. . . . .				6,3584

1 Vol. Alkoholdampf . . . . . $\frac{6,3584}{4} = 1,5896.$

Die durch den Versuch gefundene Dampfdichte ist: 1,602 und weicht daher nur wenig von obiger Zahl ab. Diese Differenz rührt daher, dass alle derartigen Versuche einen gewissen Fehler mit sich bringen. In anderen Fällen muss man die Gewichtssumme der gasförmigen Aequivalentvolume aber nicht durch 4, sondern nur durch 2 dividiren, um eine der gefundenen Dampfdichte nahe kommende Zahl zu erhalten. In diesem Falle wird das Aequivalent der Verbindung durch 2 Volume Dampf dargestellt. Andere Chemiker verdoppeln in diesem Falle die chemische Formel und drücken die Aequivalente aller flüchtigen organischen Stoffe durch 4 Volume aus.

30. Empirische und rationelle Formel. Wir haben im Vorhergehenden gezeigt, in welcher Weise man die Anzahl der in einem Aequivalent einer organischen Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaräquivalenten ausfindig machen kann; die chemische Formel, welche man hierdurch findet, erhält den Namen empirische Formel. Es ist nun aber von Wichtigkeit, auch die Ordnungsweise der einzelnen Elemente in dem organischen Stoffe, in so weit man sie kennt, durch die Formel auszudrücken, also namentlich durch die Formel darzustellen, aus welchen näheren Verbindungen ein organischer Stoff zusammengesetzt gedacht wird. Die chemischen Formeln, durch welche dies geschieht, erhalten den Namen rationelle Formeln.

Die empirische Formel der Essigsäure haben wir oben als $C_4 H_4 O_4$ gefunden. Verbindet man die Essigsäure mit Metall-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0054-0 DFG

oxyden, so tritt 1 Aequivalent Wasser aus, dessen Stelle von 1 Aequivalent des Metalloxyds eingenommen wird. Wir müssen also die Essigsäure als das Hydrat der Säure $C_4 H_3 O_3$ betrachten und ihr die rationelle Formel $HO . C_4 H_3 O_3$ geben. Aus anderen Gründen, die später deutlich werden, hat man angenommen, dass die Essigsäure die Sauerstoffverbindung des Radicals Acetyl ($C_4 H_3$) ist, und man kann daher ihre rationelle Formel auch $HO . (C_4 H_3) O_3$ schreiben, wodurch man ausdrückt, dass die Essigsäure eine Verbindung von 1 Aeq. Acetyl ($C_4 H_3$) mit 3 Aeq. Sauerstoff ist, welche in der gewöhnlichen Säure noch mit 1 Aeq. Wasser verbunden ist.

Die rationelle Formel desselben organischen Körpers wird je nach den Ansichten der Chemiker über die Zusammensetzungsweise (Constitution) der organischen Stoffe oft verschieden geschrieben.

Organische Radicale.

31. Wir haben schon zu Anfang angeführt, dass in den organischen Stoffen kohlenstoffhaltige, zusammengesetzte Radicale enthalten sind, welche sich in ähnlicher Weise verhalten, wie die einfachen Radicale der unorganischen Stoffe, und die wir zur Unterscheidung von den zusammengesetzten Radicalen der unorganischen Chemie mit dem Namen organische Radicale bezeichnen. Wir wollen hier die Verhältnisse dieser Radicale näher betrachten.

Die Mehrzahl der bekannten organischen Radicale besteht aus Kohlenstoff und Wasserstoff (z. B. Aethyl $= C_4 H_5$), eine kleinere Anzahl aus Kohlenstoff und Stickstoff (z. B. Cyan $= C_2 N$); andere enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (z. B. Salicyl $= C_{14} H_5 O_2$). Durch Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Verbindungen dieser Radicale lassen sich indessen auch noch andere Elemente in die organischen Radicale einführen. Es geschieht dies auf zweierlei Weise, nämlich entweder durch Substitution, oder durch Paarung.

32. Substitution. Wir werden sehen, dass das Chlor auf die organischen Stoffe gewöhnlich in der Weise einwirkt, dass es Wasserstoff austreibt und sich an die Stelle desselben setzt, und zwar so, dass für jedes Aequivalent Wasserstoff, welches austritt, 1 Aequivalent Chlor an die Stelle tritt (substituirt). Wir unterscheiden das neue hierdurch entstandene Radical von dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0055-6 DFG

ursprünglichen (primären) durch den Namen secundäres Radical. Das durch Substitution entstandene secundäre Radical enthält dieselbe Anzahl von Elementaräquivalenten wie das primäre, aber die Elemente in beiden sind verschiedener Natur. In der nämlichen Weise lassen sich verschiedenartige Substitutionen in den Radicalen herbeiführen; es ist aber hierbei wohl zu bemerken, dass niemals eine Substitution des Kohlenstoffs durch ein anderes Element stattfindet, sondern dass nur die übrigen Elemente des zusammengesetzten Radicals, namentlich der Wasserstoff, ganz oder theilweise durch neue Elemente ersetzt werden können. Die hierdurch entstandenen secundären Radicale zeigen in ihren Verbindungsverhältnissen grosse Uebereinstimmung mit den Verbindungen der primären Radicale, aus welchen sie entstanden sind, obwohl auch die Natur des eintretenden Elementes einen, wenn gleich geringeren, Einfluss auf die Eigenschaften des neuen Radicals ausübt. Die Stoffe, welche in dieser Weise den Wasserstoff in zusammengesetzten Radicalen vertreten können, sind hauptsächlich: Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (welche wir der Kürze halber durch $NO_4 = X$ bezeichnen wollen), Amid NH_2 und schwefelige Säure SO_2.

Die secundären Radicale behalten den Namen des primären Radicals bei, erhalten aber noch einen Zusatz, welcher die Natur und Menge des eingetretenen Stoffes bezeichnet, so wie dies in der nämlichen Weise bei den Trivialnamen geschieht. Folgendes Beispiel wird dies deutlich machen:

Benzoyl	$C_{14}\,H_5$		
Chlorobenzoyl	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$		
Bichlorobenzoyl . . .	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$		
Trichlorobenzoyl . . .	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$		
Nitrobenzoyl	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\}$	$= C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}$	
Binitrobenzoyl	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\X_2\end{matrix}\right\}$	$= C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\2\,(NO_4)\end{matrix}\right\}$	
Amidobenzoyl	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right\}$		

33. Verbindungen der Radicale. Die Verbindungen der organischen Radicale mit Sauerstoff führen im Allgemeinen den Namen Oxyde, oder wenn sie saure Eigenschaften besitzen,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0056-2 DFG

werden sie Säuren genannt. Die Verbindungen mit Chlor, Brom, Jod erhalten die Bezeichnung Chloride, Bromide, Jodide.

Auch die secundären Radicale $C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$; $C_4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$ vereinigen sich mit Chlor zu Chloriden, welche die Namen:

Chloracetylchlorid $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}\right) Cl_3$

Bichloracetylchlorid $\left(C^4 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}\right) Cl_3$

erhalten.

Die organischen Radicale verbinden sich auch mit Schwefel, und die Verbindungen erhalten den Namen Sulfide, oder wenn es in zwei Verhältnissen geschieht, so heisst die niedrigere Verbindungsstufe Sulfür, die höhere Sulfid.

Die Verbindungen der organischen Radicale, welche gleichzeitig Sauerstoff und Chlor enthalten, erhalten den Namen Oxychloride; verbindet sich ein Radical mit Sauerstoff und Schwefel, so führt die Verbindung den Namen Oxysulfid:

Acetyl-Oxy-Bichlorid $(C_4 H_3) \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$

Acetyl-Oxy-Bisulfid $(C_4 H_3) \left\{ \begin{matrix} O \\ S_2 \end{matrix} \right\}$

34. Gepaarte Radicale. Eine sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der organischen Radicale ist die, sich mit anderen Stoffen vereinigen zu können, ohne dadurch ihre Eigenschaft als Radicale zu verlieren. In Folge dieser Vereinigung entsteht ein neues Radical, welches sich wieder, wie das erste organische Radical, mit einfachen Stoffen zu vereinigen vermag. Man nimmt hierbei an, dass nur das ursprüngliche organische Radical chemisch wirksam sei, und der andere Stoff, als ein Anhängsel, dem ersten in alle Verbindungen folge. Derartig zusammengesetzte Radicale nennt man gepaarte Radicale, und der chemisch unwirksame Stoff erhält den Namen Paarling.

Das Radical Cyan, $C_2 N$, vereinigt sich z. B. mit Schwefel zu Schwefelcyan, $C_2 N S_2$, einem neuen Radical, welches den besonderen Namen Rhodan erhalten hat. Selbst mit Metallen, wie z. B. Eisen, vereinigt sich das Cyan zu neuen Radicalen, die ebenso wie das Cyan für sich den Charakter negativ elektrischer Elemente besitzen. Das Ferrocyan $(3 Cy + Fe)$ ist ein solches gepaartes Radical, welches in ähnlicher Weise sich mit anderen Elementen vereinigt, wie das Cyan für sich. Das Kakodyl, $C_4 H_6 As$, ist ein aus 2 Aeq. Methyl, $2 (C_2 H_3)$ und 1 Aeq.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0057-8 DFG

Arsen bestehendes gepaartes Radical. Unter gewissen Verhältnissen trennen sich die gepaarten Radicale in ihre näheren Bestandtheile, oder sie nehmen beide weitere Elemente auf und zerfallen in andere Verbindungen. Diese Zersetzung der gepaarten Radicale bezeichnet man durch den Namen Spaltung; sie erfolgt sehr häufig unter Aufnahme der Elemente des Wassers, dessen Sauerstoff sich mit dem einen, und dessen Wasserstoff sich mit dem anderen Radical vereinigt.

35. Isolirung der Radicale. Es gelingt in manchen Fällen leicht, die Radicale aus ihren Verbindungen für sich abzuscheiden, aber in den meisten Fällen ist die Verbindung der Radicale mit den Elementen, z. B. Sauerstoff, Chlor u. s. w., so innig, dass man energischer Mittel bedarf, um sie zu trennen, wobei denn auch gewöhnlich das zusammengesetzte Radical selbst zerfällt. Setzt man das Jodäthyl dem directen Sonnenlicht aus, so zerfällt es allmälig in Jod und Aethyl; man kann das Aethyl aus derselben Verbindung auch dadurch abscheiden, dass man das Jodäthyl mit einem Metall, z. B. Zink, auf 150 — 160° erhitzt; es bildet sich Jodzink und Aethyl wird frei.

Die Radicale zeigen im isolirten Zustand theils grosse Neigung sich mit Elementen unmittelbar zu vereinigen, theils nur sehr geringe, oder keine. Während das Cyan sich mit Metallen direct vereinigen lässt, und das Kakodyl bei gewöhnlicher Temperatur sich lebhaft mit Sauerstoff verbindet (verbrennt), sind die Radicale, welche in ihren chemischen Eigenschaften sich dem Wasserstoff oder den edlen Metallen nähern, nicht unmittelbar mit Sauerstoff oder anderen Metalloïden direct zu vereinigen, so wenig wie dies gewöhnlich mit den edlen Metallen der Fall ist. Hierbei tritt noch das Hinderniss ein, dass man keine zu hohe Temperatur anwenden darf, weil durch diese das organische Radical selbst zerstört wird, und Sauerstoff oder Chlor grössere Verwandtschaft zu den einzelnen Elementen des zusammengesetzten Radicals erhält, als zu dem ganzen Radical. Leichter lassen sich die organischen Radicale, in ähnlicher Weise wie die einfachen Radicale, aus einer Verbindung in die andere überführen. Die Umstände, unter welchen diese Verwandlungen erfolgen, sind nicht immer genau dieselben, wie bei den unorganischen Verbindungen. So erfolgt z. B. auf nassem Weg nicht in allen Fällen die doppelte Zersetzung wie bei dem Zusammenkommen verschiedener unorganischer Salze. Wird Aethylchlorür, $(C_4 H_5) Cl$, in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht nicht Chlorsilber und salpetersaures Aethyloxyd, wie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0058-4

dies bei Anwendung eines unorganischen Chlorids (z. B. Eisenchlorid) der Fall sein würde. Aber das Aethyljodid, $(C_4 H_5) J$, in welchem Jod und Aethyl weniger stark gebunden sind, zerfällt unter denselben Verhältnissen in Jodsilber und salpetersaures Aethyloxyd $(C_4 H_5) J + Ag O . N O_5 = Ag J + (C_4 H_5) O . NO_5$. Aethylchlorür und Kalihydrat in weingeistiger Lösung setzen sich dagegen in Aethyloxydhydrat und Chlorkalium leicht um, $C_4 H_5 Cl + KO . HO = C_4 H_5 O . HO + K Cl$. Häufiger erfolgt dagegen eine solche doppelte Zersetzung auf trocknem Weg, unter Mitwirkung von Wärme. Es findet hierbei, ähnlich wie bei den unorganischen Salzen, stets die Umsetzung in der Weise statt, dass die flüchtigste Verbindung sich bildet, welche mit den vorhandenen Stoffen sich erzeugen lässt. Bringt man z. B. ätherschwefelsaures Kali mit Schwefelkalium oder Cyankalium, essigsaurem Kali u. s. w. zusammen, so entsteht in allen Fällen eine flüchtige Aethylverbindung, und es bleibt schwefelsaures Kali zurück. So ist z. B.:

$$(C_4 H_5) O . KO . 2 S O_3 + KS = (C_4 H_5) S + 2 (KO . S O_3).$$

Isomere Körper.

36. Es giebt viele organische Stoffe, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften aber bedeutend von einander verschieden sind. Solche Stoffe nennt man im Allgemeinen isomere Körper (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt).

Man hat hierbei indessen ganz verschiedene Fälle zu unterscheiden. Man kennt viele Körper, welche dieselbe chemische Formel besitzen, in sofern die Anzahl der in einem Aequivalent enthaltenen Elementaräquivalente dieselbe ist, in welchen aber die Ordnungsweise der einzelnen Elemente eine ganz verschiedene ist. Es sind dies Verbindungen, welche durch Zusammentreten verschiedener näheren Bestandtheile entstanden sind, so dass dieselben die nämliche empirische Formel, aber verschiedene rationelle Formeln besitzen. Man bezeichnet diese Körper mit dem Namen metamere Körper. Das ameisensaure Aethyloxyd und das essigsaure Methyloxyd besitzen die Formel $C_6 H_8 O_4$; aber sie enthalten ganz verschiedene nähere Bestandtheile. Sie bestehen nämlich aus:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0059-2 DFG

Ameisensäure . .	$C_2 H O_3$	Essigsäure . .	$C_4 H_3 O_3$
und Aethyloxyd .	$C_4 H_5 O$	und Methyloxyd	$C_2 H_3 O$
	$C_6 H_6 O_4$		$C_6 H_6 O_4$

Glycocoll und salpetrigsaures Aethyloxyd haben beide die empirische Formel $C_4 H_5 NO_4$; letzteres ist eine Verbindung von salpetriger Säure mit Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . NO_3 = C_4 H_5 NO_4$, ersteres enthält Stickstoff in Verbindung mit Wasserstoff.

Eine zweite Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung, aber verschiedene empirische Formeln; insofern die Anzahl der in einem Aequivalent der Verbindung enthaltenen Elementar-Aequivalente verschieden ist. Die Formeln dieser Stoffe sind entweder Vielfache von einander, oder sie lassen sich durch Multiplication mit einer ganzen Zahl von einer einfacheren Formel ableiten. Derartige isomere Körper erhalten die nähere Bezeichnung polymere Verbindungen.

Die Formel des Aldehyds ist $C_4 H_4 O_2$, die des Essigäthers $C_8 H_8 O_4$, also das Doppelte der ersten. Aldehyd und Essigäther sind daher polymere Verbindungen.

Eine sehr zahlreiche Gruppe polymerer Verbindungen bilden die Kohlenwasserstoffe, deren Formel ein Vielfaches von der Formel $C_2 H_2$ ist, wie z. B.:

Oelbildendes Gas	$C_4 H_4$,
Propylen	$C_6 H_6$,
Butyren	$C_8 H_8$,
Valeren	$C_{10} H_{10}$.
Ceten	$C_{32} H_{32}$, u. s. w.

Eine dritte Classe isomerer Stoffe besitzt dieselbe empirische Formel und auch dieselbe rationelle Formel, in so weit man sie wenigstens kennt. Man kann in diesen Fällen die Ursache der Verschiedenheit nicht angeben, und obgleich man auch hier annimmt, dass die kleinsten Theilchen der Verbindungen in verschiedener Weise geordnet seien, so kennt man doch die Verschiedenheit der Anordnung nicht näher. Man nennt derartige Verbindungen isomere im engeren Sinn.

Viele ätherische Oele besitzen die Formel $C_{20} H_{16}$, wie Terpentinöl, Citronenöl, Nelkenöl u. s. w.; dieselben unterscheiden sich nicht nur durch verschiedene physikalische, sondern auch chemische Eigenschaften, und sind daher, da sie weder als metamere noch als polymere Verbindungen betrachtet werden können, isomere im engeren Sinn.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0060-3 DFG

Anilin und Picolin, zwei organische Basen von verschiedenen Eigenschaften, haben beide die Formel $C_{12} H_7 N$; sie sind gleichfalls isomer im engeren Sinn.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass viele im engeren Sinn isomere Körper, vielleicht alle, wenn man ihre Zusammensetzungsweise genauer kennen lernt, sich als metamere oder polymere Körper erweisen werden.

Homologe Reihen.

37. Es ist bekannt, dass entsprechend zusammengesetzte unorganische Verbindungen in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen. Die Schwefelsäure, $S O_3$, hat in ihren chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit der Selensäure, $Se O_3$, die schwefelige Säure, $S O_2$, mit der selenigen Säure, $Se O_2$. In derselben Weise zeigen auch die Verbindungen vieler zusammengesetzten Radicale grosse Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften. Es ist dies besonders bei solchen Radicalen der Fall, deren Formeln um $C H$ oder $n (C H)$ verschieden sind, und daher kommt es, dass im Allgemeinen alle Verbindungen derselben Natur, deren Formeln um $C H$ oder ein Vielfaches davon differiren, grosse Aehnlichkeit in ihrem Verhalten besitzen. Solche Körper nennt man homologe Körper.

Um die grosse Anzahl der organischen Verbindungen besser übersehen zu können, hat man daher alle Verbindungen derselben Natur (Säuren, Basen, indifferente Körper) in Reihen zusammengestellt, in welchen die Formel jedes folgenden Gliedes, von der des vorhergehenden, um $C H$ oder $C_2 H_2$ verschieden ist. Die verschiedenen Glieder dieser homologen Reihen besitzen eine gewisse Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften, welche übrigens um so kleiner ist, je weiter zwei Glieder von einander abstehen, oder je grösser die Differenz in ihrer chemischen Formel ist.

Eine der am vollständigsten bekannten homologen Reihen ist die durch die allgemeine Formel dargestellte Säurenreihe: $C_{2n} H_{2n} O_4$; worin n jede ganze Zahl 1, 2, 3 . . . bedeuten kann.

Wir wollen hier nur einige Glieder dieser Reihe anführen:

Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$,
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$,
Propionsäure . . .	$C_6 H_6 O_4$.
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$,
. . . . .	. . . . .

Palmitinsäure . . .	$C_{32}H_{32}O_4$,
Margarinsäure . . .	$C_{34}H_{34}O_4$,
. . . . .	.
Cerotinsäure	$C_{54}H_{54}O_4$,
Melissinsäure . . .	$C_{60}H_{60}O_4$.

Die Eigenschaften der Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure sind einander sehr ähnlich, aber sie weichen von denen der höheren Glieder der Reihe ziemlich ab, obwohl auch hier noch viele Beziehungen unverändert sich erhalten haben. Palmitinsäure und Margarinsäure, zwei nahe stehende Glieder, sind sich wieder sehr ähnlich, und ebenso Cerotinsäure und Melissinsäure.

Regelmässigkeiten des Siedepunkts homologer Körper.

38. Man hat die sehr wichtige Beobachtung gemacht, dass der Siedepunkt homologer Körper um $19 \times n^0$ steigt, wenn die chemische Formel um $C_{2n}H_{2n}$ zunimmt, oder mit anderen Worten: für je C_2H_2, welches eine solche Verbindung mehr enthält als eine andere, liegt der Siedepunkt um 19^0 höher. Die Ameisensäure siedet bei 100^0, die Essigsäure bei 119^0, die Propionsäure bei 138^0, die Buttersäure bei 157^0 u. s. w.

	Formel		Siedepunkt
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	=	100^0
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	$= C_2H_2O_4 + C_2H_2$	$119 = 100 + 19$
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	$= C_2H_2O_4 + 2(C_2H_2)$	$138 = 100 + 2.19$
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	$= C_2H_2O_4 + 3(C_2H_2)$	$157 = 100 + 3.19$

Es gilt dieses, wie erwähnt, nur für homologe Körper, solche also, welche von derselben Natur sind. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und essigsaures Methyloxyd, $C_6H_6O_4$, sind auch um C_2H_2 in ihren Formeln verschieden, aber erstere siedet bei 119^0, und letzteres bei 55^0, also um 63^0 niedriger als erstere. Das essigsaure Aethyloxyd, $C_8H_8O_4$, siedet dagegen bei 74^0, also um 19^0 höher als das ihm homologe essigsaure Methyloxyd.

Künstliche Darstellung organischer Stoffe.

39. Die Stoffe, welche der Chemiker in dem Laboratorium durch geschickte Benutzung der chemischen Kräfte zu bilden versteht, erhalten im Gegensatz zu denen, die in der Natur fertig

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0062-4 DFG

gebildet sich finden den Namen »künstlich dargestellt«. In diesem Sinne vermag der Chemiker Mineralien künstlich darzustellen, so wie denn auch eine Anzahl der im Pflanzen- und Thierreich sich findenden Stoffe künstlich dargestellt worden ist. Die Zahl derjenigen Verbindungen, welche wir nach dem früher Angeführten zu den organischen rechnen, obwohl sie nicht in der organischen Natur gefunden werden, ist ausserordentlich gross, und übertrifft bei Weitem die Anzahl der natürlich vorkommenden Stoffe.

Die organischen Stoffe lassen sich gewöhnlich in der Weise verwandeln, dass man einen Stoff von höherem Aequivalent nimmt und durch Behandlung mit Reagentien andere Verbindungen von niedrigerem Aequivalent aus ihm darstellt. Hierbei wird das Radical entweder aus einer Verbindung in eine andere übergeführt, oder das Radical selbst erleidet eine Veränderung. Die gepaarten Radicale theilen sich oft in zwei oder mehrere andere, einfachere, von welchen jedes natürlich eine geringere Anzahl von Kohlenstoffäquivalenten enthält, als das gepaarte Radical. Primäre Radicale werden in ihren Verbindungen durch die Einwirkung verschiedener Stoffe in abgeleitete Radicale verwandelt, oder sie werden zerstört, und unter Austritt eines Theils der Elemente in Verbindungen einfacher zusammengesetzter Radicale verwandelt. Der allgemeinere Fall der chemischen Einwirkung ist also der, dass die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in einer Verbindung ungeändert bleibt, oder dass sie abnimmt. Doch gelingt es auch in manchen Fällen, den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen und von einem niedrigeren Glied zu einem höheren aufzusteigen. So kann man aus den Verbindungen des Radicals Methyl ($C_2 H_3$) Verbindungen des Radikals Acetyl ($C_4 H_3$) darstellen, aus einer Acetylverbindung und einer Cyanverbindung ($C_2 N$) hat man Milchsäure ($C_{12} H_{12} O_{12}$) erhalten. Viele organische Stoffe erhöhen ihr Aequivalent dadurch, dass mehrere Aequivalente desselben Stoffes zu einem Aequivalent zusammentreten; dies geschieht häufig ohne bemerkbare Einwirkung eines anderen Körpers, namentlich bei Einwirkung der Wärme. Der Aldehyd, $C_4 H_4 O_2$, verwandelt sich beim Stehen in verschlossenen Gefässen in Metaldehyd ($C_{12} H_{12} O_6$) $= 3(C_4 H_4 O_2)$, indem 3 Aeq. Aldehyd sich zu einem Aequivalent Metaldehyd verdichten. Das Amylen, $C_{10} H_{10}$, verwandelt sich in der Wärme zum Theil in Paramylen, $C_{20} H_{20} = 2(C_{10} H_{16})$ und Metamylen, $C_{40} H_{40} = 4(C_{10} H_{10})$.

Aus rein unorganischen Stoffen organische zu erzeugen, ist nur in einigen Fällen gelungen. So entsteht Cyan aus Kohle

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0063-0 DFG

und Stickstoff, aus Cyanmetallen kann man leicht Ameisensäure darstellen; das Cyan selbst liefert Harnstoff, Oxalsäure und viele andere organische Stoffe.

Aus Schwefelkohlenstoff kann man Methylverbindungen darstellen, und aus diesen, wie oben angeführt, Acetylverbindungen u. s. w. erzeugen. So weit man weiss, lassen sich nur die einfachsten organischen Stoffe, welche 2 Aeq. Kohlenstoff enthalten, unmittelbar aus unorganischen Stoffen hervorbringen, aus diesen aber wieder viele höher zusammengesetzte.

Allgemeine chemische Eigenschaften der organischen Stoffe.

40. Wenn man die organischen Verbindungen chemischen Einwirkungen aussetzt, so verhalten sie sich nicht in der Weise, wie die in ihnen enthaltenen Elemente für sich, oder eine Mischung der Elemente sich unter denselben Umständen verhalten würde, sondern das organische Radical bildet zunächst als Ganzes den Angriffspunkt für die chemische Einwirkung. Während z. B. der Sauerstoff grössere Verwandtschaft zu dem Kohlenstoff oder Wasserstoff haben kann, als zu dem organischen Radical, so widersetzt sich doch das einmal gebildete Radical der Verbindung des Sauerstoffs mit den Elementen; verstärkt sich die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den Elementen, so entzieht er häufig einen Theil des Wasserstoffs dem organischen Radical, wodurch ein neues inniger verbundenes Radical entsteht, welches unter den gegebenen Umständen der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs zu widerstehen vermag.

Wir finden in der unorganischen Chemie viele ähnliche Erscheinungen. Die Verwandtschaft des Chlors zum Kalium ist grösser als die des Chlors zum Sauerstoff; aber durch die Verwandtschaft der Säure zur Basis wird doch die Entstehung des unterchlorigsauren Kalis ermöglicht. Erhöht man die Temperatur, so wird die Verwandtschaft des Chlors zu Kalium verstärkt, ein Theil des Chlors in dem unterchlorigsauren Kali tritt in Verbindung mit Kalium, und in Folge davon entsteht Chlorsäure, welche sich mit Kali verbindet:

$$3(KO.ClO) = (KO.ClO_5) + 2KCl.$$

Wird das chlorsaure Kali erhitzt, so tritt wieder ein Theil des Chlors in Verbindung mit Kalium, während der freiwerdende Sauerstoff Ueberchlorsäure bildet:

$$4(KO.ClO_5) = 3(KO.ClO_7) + KCl.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0064-6 DFG

In einer höheren Temperatur tritt endlich alles Chlor in Verbindung mit Kalium, und der Sauerstoff wird abgeschieden.

Auf eine ganz entsprechende Weise hindert die Verwandtschaft der in dem zusammengesetzten Radical enthaltenen Elemente zu einander, die Verbindung eines einzelnen mit anderen ausserhalb des Radicals befindlichen Elementen. Verstärkt man z. B. durch Erwärmen die Verwandtschaft letzterer Stoffe zu den einzelnen Elementen, so entzieht der ausserhalb des Radicals befindliche Stoff häufig dem Radical einen Theil seiner Elemente, oder das Radical wird gänzlich zerstört. Dies geschieht stets, wenn organische Stoffe bei Glühhitze mit Sauerstoff in Berührung kommen, und sie werden hierdurch sämmtlich in unorganische Stoffe, Kohlensäure, Wasser, Stickstoff u. s. w. übergeführt.

Wir wollen in dem Folgenden die Einwirkung verschiedener Stoffe auf die organischen Verbindungen beschreiben, in so weit sich darüber etwas Allgemeines bestimmen lässt.

Einwirkung des Sauerstoffgases.

41. Einige Stoffe besitzen hinreichende Verwandtschaft zum Sauerstoff, um denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft aufzunehmen. Es werden hierdurch gewöhnlich Säuren gebildet.

Das Radical Kakodyl, C_4H_6As, verbindet sich beim Zusammenkommen mit Sauerstoff mit demselben zu Kakodyloxyd, C_4H_6AsO, oder zu Kakodylsäure, $C_4H_6AsO_3$. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über. In anderen Fällen tritt kein Sauerstoff in die Verbindung ein, sondern derselbe entzieht der organischen Verbindung einen Theil des Wasserstoffs und bildet Wasser. Das Indigweiss, $C_{16}H_6NO_2$, geht an der Luft unter Verlust von 1 Aequivalent Wasserstoff in Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, über.

Damit diese Oxydation organischer Stoffe stattfinde, ist es in vielen Fällen nothwendig, dass noch ein anderer Körper vorhanden ist, welcher die Aufnahme von Sauerstoff vermittelt, besonders eignet sich hierzu Platinschwamm oder Platinschwarz, durch welche, da der Sauerstoff in den Poren des feinzertheilten Platins verdichtet enthalten ist, die Oxydation sehr begünstigt wird. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, welcher für sich bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff nicht verändert wird, geht in Berührung mit Sauerstoff und Platinschwarz unter Verlust von Wasserstoff in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, über, und dieses verwandelt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0065-2 DFG

sich hierauf durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$.

Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod.

42. Kommt ein organischer Stoff mit Chlorgas in Berührung, so findet meistens eine Einwirkung statt. Wir müssen hier verschiedene Wirkungen des Chlors auf organische Stoffe unterscheiden.

1. Das Chlor tritt zuweilen geradezu in die Verbindung ein, ohne dass ein Austritt eines Elementes erfolgt. Das ölbildende Gas, $C_4 H_4$, verwandelt sich in Berührung mit Chlor in ein Oel von der Formel $C_4 H_4 Cl_2$.

2. In der Mehrzahl der Fälle zeigt das Chlor folgendes Verhalten. Es entzieht der Verbindung einen Theil ihres Wasserstoffs, bildet damit Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Menge von Chlor tritt in die organische Verbindung ein. Gewöhnlich ist die Anzahl der eintretenden Chloräquivalente ebenso gross, als die Anzahl der ausgetretenen Wasserstoff-Aequivalente. Dieses Verhältniss wird durch den Namen Substitution ausgedrückt, und man nimmt hierbei an, dass das Chlor die Stelle des Wasserstoffs in dem primären Radical eingenommen habe, wodurch dieses in ein neues, secundäres Radical überging. Die Substitutionsproducte stehen zu dem ursprünglichen Körper, aus dem sie entstanden sind, in der nächsten Beziehung; sie sind einander isomorph und zeigen in vieler Hinsicht ein ähnliches Verhalten. Ist die ursprüngliche Verbindung saurer Natur, so ist die abgeleitete chlorhaltige Verbindung gleichfalls eine Säure, und zwar eine stärkere als die normale; aus einem Körper von basischen Eigenschaften entstehen bei der Substitution durch Chlor meistens gleichfalls basische Körper. Die basischen Eigenschaften werden aber um so schwächer, je mehr Wasserstoff ausgetreten und durch Chlor ersetzt ist, und wenn eine gewisse Anzahl von Chloräquivalenten eingetreten ist, so besitzt die Verbindung nicht mehr die Eigenschaft, sich mit Säuren zu vereinigen. Indifferente Verbindungen liefern bei der Behandlung mit Chlor wieder indifferente Substitutionsproducte.

Die Phenylsäure, $C_{12} H_6 O_2$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor zuerst in Bichlorphenylsäure, $C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} O_2$, wobei 2 Aeq. Wasserstoff austreten und durch 2 Aeq. Chlor ersetzt werden. Bei weiterer Einwirkung von Chlor geht diese in

Trichlorphenylsäure, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$, über, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Chlor vertreten sind. Folgende Gleichung stellt die Entstehung dieses letzten Substitutionsproducts aus der Phenylsäure dar:

$$C_{12}H_6O_2 + 6\,Cl = C_{12}(H_3Cl_3)O_2 + 3\,HCl.$$

Die Bichlorphenylsäure und die Trichlorphenylsäure sind beide stärkere Säuren als die Phenylsäure.

Bei dem Zusammenkommen von Anilin, $C_{12}H_7N$, mit Chlor wird ein Theil des ersteren in Trichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$, verwandelt, welches die Eigenschaften einer Basis nicht mehr besitzt. Die Gleichung:

$$C_{12}H_7N + 6\,Cl = C_{12}(H_4Cl_3)N + 3\,HCl$$

stellt diese Verwandlung dar.

Das Chloranilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$ und das Bichloranilin $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}N$ sind dagegen schwache Basen.

3. Es kommt nicht selten vor, dass eine organische Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst eine gewisse Menge davon aufnimmt, ohne dass Wasserstoff austritt, und dass in dem hierdurch entstehenden neuen Körper hierauf eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet. Es treten demnach hierbei die beiden ersten Umwandlungen gleichzeitig ein.

Das aus dem ölbildenden Gas durch Einwirkung von Chlor erhaltene Oel, $C_4H_4Cl_2$, geht bei fortgesetzter Behandlung mit Chlorgas allmälig in $C_4\left.\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}Cl_2$, $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl_2$ und zuletzt in C_4Cl_6 über, worin sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

4. Bei Gegenwart von Wasser wirkt das Chlor, wie auch auf unorganische Stoffe, häufig oxydirend. Es wird hierbei das Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich mit Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, während der Sauerstoff sich auf die organische Verbindung wirft. Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit wässerigem Chlor in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über, welche Zersetzung sich durch die Gleichung:

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,HO + 2\,Cl = C_{14}H_6O_4 + 2\,HCl$$

darstellen lässt.

43. Brom und Jod äussern auf organische Stoffe eine der des Chlors ähnliche Wirkung, mit dem Unterschied jedoch, dass

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0067-4 DFG

das Brom schon weit schwächer einwirkt, und dass Jod noch weniger kräftig die organischen Verbindungen angreift.

Das diesen Metalloïden nahe stehende Cyan verbindet sich mit manchen organischen Stoffen, ohne dass ein Austreten von Wasserstoff erfolgt.

43. Das Verhalten des Anilins, $C_{12}H_7N$, gegen Chlor, Brom, Jod und Cyan bietet ein charakteristisches Beispiel zu Obigem dar. Während das Chlorgas so heftig auf Anilin einwirkt, dass der grösste Theil desselben eine weit eingreifende Veränderung erleidet, und nur ein kleinerer Theil in Trichloranilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right\}N$, verwandelt wird, liefert das Brom nur Tribromanilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_3\end{matrix}\right\}N$, das Jod aber substituirt nur 1 Aeq. Wasserstoff und bildet Jodanilin, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\J\end{matrix}\right\}N$. Das Cyan verbindet sich endlich mit dem Anilin, ohne dass Wasserstoff austritt.

45. Die übrigen Metalloïde äussern im Allgemeinen keine Einwirkung auf organische Stoffe, ausser in sehr hoher Temperatur, oder überhaupt unter Umständen, in welchen die organischen Substanzen ohnedem eine Aenderung erleiden; die Metalloïde, z. B. Schwefel, nehmen alsdann an der Zersetzung Theil und ändern die sonst entstehenden Producte.

Einwirkung der Salpetersäure.

46. Die Salpetersäure wirkt auf die organischen Stoffe, wie auf die unorganischen, gewöhnlich oxydirend; sie selbst geht hierdurch in salpeterige Säure, Stickstoffoxyd, oder selbst in Stickstoff über, der oft mit einem Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs Blausäure bildet. Der von der Salpetersäure abgegebene Sauerstoff entzieht entweder dem organischen Stoff Wasserstoff, oder er tritt geradezu in die Verbindung ein, oder es findet endlich beides gleichzeitig statt, genau so, wie wir dies bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs beschrieben haben (41.). Die Salpetersäure wirkt indessen kräftiger als der freie Sauerstoff ein, und es erfolgt daher eine tiefer eingreifende Oxydation. In vielen Fällen wirft sich der Sauerstoff auch auf einen Theil des Kohlenstoffs und verwandelt ihn in gasförmig entweichende Kohlensäure.

Die Zimmtsäure, $C_{18}H_8O_4$, geht beim Kochen mit Salpetersäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, über, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_4 + 10\,O = C_{14}H_6O_4 + 4\,CO_2 + 2\,HO$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0068-0 DFG

Gewöhnlich erhält man hierbei als Endproducte der Oxydation Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.

In anderen Fällen beobachtet man bei der Behandlung organischer Substanzen mit Salpetersäure keine Entwickelung rother Dämpfe, so dass scheinbar keine Einwirkung stattfindet. Aber der organische Körper erleidet hierbei doch eine Veränderung; er nimmt nämlich die Elemente der Salpetersäure unter Abscheidung von Wasser auf. Auf jedes Aequivalent wasserfreie Salpetersäure, NO_5, welches hierbei in die Verbindung eintritt, wird 1 Aeq. Wasser abgeschieden, so dass das Resultat der Umwandlung sich arithmetisch durch $NO_5 - HO = NO_4 - H$ darstellen lässt; die organische Verbindung verliert je 1 Aeq. Wasserstoff und nimmt 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Sauerstoff auf. Man nimmt hierbei an, dass obige Gleichung nicht bloss der mathematische Ausdruck des Vorgangs sei, sondern dass in der That, NO_4, 1 Aeq. Untersalpetersäure, die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff in der organischen Verbindung einnehme, oder dass Untersalpetersäure den Wasserstoff substituiren könne. Der Kürze halber wird in diesen Verbindungen NO_4 durch X bezeichnet.

Die in dieser Weise erhaltenen Verbindungen führen den Namen Nitroverbindungen; die Anzahl der eingetretenen Salpetersäureatome wird durch die griechischen Zahlwörter bezeichnet. Die Nitroverbindungen besitzen meistens den Charakter der Verbindung, aus welcher sie entstanden sind; die organischen Säuren liefern Nitroverbindungen von sauren Eigenschaften, die organischen Basen solche von basischen Eigenschaften, und die Nitroverbindungen indifferenter Stoffe sind selbst wieder indifferenter Natur. Die Nitroverbindungen sind häufig gelb gefärbt und verpuffen beim Erhitzen, besonders bei Gegenwart von etwas Kali, wie eine Mischung von Salpeter mit einer organischen Substanz.

Aehnlich wie die Salpetersäure wirkt eine Mischung von Salpetersäure mit Schwefelsäure, mit dem Unterschiede jedoch, dass weniger leicht eine Oxydation stattfindet, um so leichter aber Nitroverbindungen gebildet werden. Die Anzahl der hierbei in Verbindung tretenden Salpetersäureäquivalente ist gewöhnlich grösser, als bei Anwendung von reiner Salpetersäure.

Wir wollen die Einwirkung der Salpetersäure an einigen Beispielen zeigen:

Das Indigblau, $C_{16}H_5NO_2$, geht bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von Sauerstoff in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, über.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0069-8 DFG

Die Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Salpetersäure in Nitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_5\\X\end{matrix}\right\}O_4$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + NO_5 = C_{14}(H_5NO_4)O_4 + HO.$$

Durch Behandlung von Benzoësäure mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man dagegen Dinitrobenzoësäure, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\X_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Manche organische Stoffe werden von reiner Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von solcher, welche salpeterige Säure enthält. Die salpeterige Säure zersetzt hierbei viele stickstoffhaltige Verbindungen mit Leichtigkeit in der Weise, dass sämmtlicher Stickstoff in freiem Zustand entweicht, 1 Aeq. Wasserstoff austritt und 2 Aeq. Sauerstoff in die Verbindung eintreten.

So liefert das Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, beim Zusammenkommen mit salpeteriger Säure Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, welche Zersetzung sich durch folgende Gleichung darstellen lässt.

$$C_4H_5NO_4 + NO_3 = C_4H_4O_6 + HO + 2N.$$

Einwirkung der Chromsäure.

47. Die trockne Chromsäure wirkt auf viele organische Stoffe so lebhaft oxydirend ein, dass diese sich entzünden und verbrennen. In wässeriger Lösung wirkt die Chromsäure zwar weniger kräftig, aber doch noch stark oxydirend, wobei die organischen Stoffe entweder bloss Sauerstoff aufnehmen oder auch Wasserstoff unter Bildung von Wasser aus der organischen Verbindung austritt; in anderen Fällen wird auch ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlensäure oxydirt.

Statt reiner Chromsäure wendet man gewöhnlich ein Gemenge von zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure an.

Aehnlich wie Chromsäure wirken die Säuren des Chlors. Ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure wirkt lebhaft oxydirend und zugleich durch seinen Gehalt an Chlor wie freies Chlor.

Einwirkung der Schwefelsäure.

48. Die Schwefelsäure wirkt in verschiedener Weise auf die organischen Stoffe ein, je nachdem sie frei von Wasser, oder mit mehr oder weniger Wasser verbunden ist. Im Allgemeinen macht sich ihre grosse Verwandtschaft zu Wasser geltend, und sie entzieht daher den Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff in dem Ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0070-8 DFG

hältniss, in welchem sie Wasser bilden, und vereinigt sich damit. Der organische Stoff verbindet sich zuweilen nicht mit der Schwefelsäure, aber in den meisten Fällen vereinigt sich derselbe, nachdem er an einen Theil der Schwefelsäure Wasser abgetreten hat, mit einem anderen Theil der Schwefelsäure zu einem neuen Körper.

Wir wollen dieses Verhalten durch einige Beispiele näher beleuchten.

Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, verbindet sich beim Zusammenbringen mit Schwefelsäurehydrat unter Austreten von Wasser, welches an einen anderen Theil der vorhandenen Schwefelsäure tritt; es entsteht hierbei eine gepaarte Säure, die Aetherschwefelsäure, $HO.C_4H_5O.2SO_3$, nach folgender Gleichung:

$$C_4H_6O_2 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO.$$

Beim starken Erhitzen wird diese Verbindung wieder zerstört und es entwickelt sich ölbildendes Gas, C_4H_4, während die Schwefelsäure sich mit Wasser vereinigt:

$$HO.C_4H_5O.2SO_3 = C_4H_4 + 2(HO.SO_3).$$

In anderen Fällen wird der organischen Substanz durch die Schwefelsäure, welche aber alsdann wasserfrei sein muss, nur Wasserstoff entzogen, der mit einem Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure sich zu Wasser vereinigt; die hierdurch entstandene schwefelige Säure tritt mit dem Rest der organischen Substanz in Verbindung.

Das Benzol, $C_{12}H_6$, geht bei der Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure in Sulfobenzid, $C_{12}H_5SO_2$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6 + 2SO_3 = C_{12}H_5SO_2 + HO.SO_3.$$

Viele organische Substanzen erleiden beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine weitergehende Zersetzung, welche sich durch Schwärzung und Abscheidung einer kohleähnlichen Masse bemerklich macht. Es tritt hierbei eine grosse Anzahl von Producten gleichzeitig auf, welche grösstentheils flüchtig sind, nämlich: Kohlenoxyd, Kohlensäure, schwefelige Säure, Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, ein eigenthümliches Oel, Furfurol genannt, während der anfangs braune, zuletzt ganz schwarze, kohleartige Rückstand in Wasser unlöslich ist, aber neben Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff, sowie eine gewisse Menge von Schwefelsäure enthält, die sich durch Kali nicht ausziehen lässt.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in vielen Fällen die Zersetzung gepaarter Verbindungen oder sogenannte Spaltungen, ohne dass die Schwefelsäure dabei immer eine Verbindung eingeht.

Die Benzoglycolsäure, $C_{18}H_8O_8$, zerfällt beim Kochen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0071-4 DFG

mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufnahme von Wasser in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, nach der Gleichung:

$$C_{18}H_8O_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_4O_6.$$

Hierbei verbindet sich die Schwefelsäure mit keiner von beiden Säuren, aber häufig geht sie mit dem einen, bei der Spaltung entstehenden Stoff eine Verbindung ein. Namentlich zerlegt sie stickstoffhaltige organische Verbindungen in der Weise, dass Ammoniak oder eine andere stickstoffhaltige Basis entsteht, die sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Auch hierbei werden die Elemente von Wasser gewöhnlich aufgenommen.

Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, und Ammoniak, das sich mit der Schwefelsäure vereinigt:

$$C_{14}H_7NO_2 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + NH_3.$$

Die Hippursäure, $C_{18}H_9NO_6$, zerfällt unter denselben Umständen in Benzoësäure und Glycocoll, $C_4H_5NO_4$, welches letztere mit Schwefelsäure in Verbindung tritt:

$$C_{18}H_9NO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4.$$

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt in gewissen Fällen keine Spaltungen, aber sie veranlasst entweder eine Abscheidung der Elemente des Wassers, oder eine Aufnahme derselben, auch wenn die Säure so verdünnt ist, dass sie keine Verwandtschaft zu Wasser weiter besitzt.

Das Stärkmehl, $C_{12}H_{10}O_{10}$, nimmt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser auf, und verwandelt sich in Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die Cholalsäure, $C_{48}H_{40}O_{10}$, dagegen verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser, und geht zuerst in Choloïdinsäure, $C_{48}H_{39}O_9$, später in Dyslysin, $C_{48}H_{36}O_6$, über, so dass also zuletzt 4 Aeq. Wasser abgeschieden wurden.

Die verdünnte Schwefelsäure kann in allen Fällen durch andere verdünnte Säuren, namentlich durch Chlorwasserstoffsäure, ersetzt werden.

Einwirkung der Phosphorsäure.

49. Die wasserfreie Phosphorsäure wirkt ähnlich wie die Schwefelsäure, insofern sie den organischen Stoffen die Elemente des Wassers entzieht, wodurch entweder sauerstofffreie organische Stoffe, oder wenigstens sauerstoffärmere entstehen. Die Phosphorsäure vereinigt sich hierbei häufig mit den organischen Stoffen zu gepaarten Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir dies bei der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0072-0 DFG

Schwefelsäure gesehen haben. Der Hauptunterschied in dem Verhalten der beiden Säuren besteht darin, dass die Phosphorsäure weniger kräftig zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt, so dass eine Schwärzung, Entwickelung von Kohlensäure u. s. w. nicht leicht stattfindet. Aus den Ammoniaksalzen der organischen Säuren, sowie aus den Amiden scheidet wasserfreie Phosphorsäure kein Ammoniak ab, sondern sie entzieht ihnen Wasser und verwandelt sie in Nitrile. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, geht beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Benzonitril, $C_{14}H_5N$, über, indem die Elemente von 2 Aeq. Wasser an die Phosphorsäure treten. Diese Zersetzung ist durch die Gleichung:

$$C_{14}H_7NO_2 + PO_5 = C_{14}H_5N + 2HO.PO_5$$

dargestellt.

Dem essigsauren Ammoniak, $NH_3.C_4H_4O_4$, werden durch wasserfreie Phosphorsäure 4 Aeq. Wasser entzogen, wodurch es in Acetonitril, C_4H_3N, verwandelt wird.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors.

50. Auf sauerstoffhaltige organische Verbindungen wirkt das Phosphorchlorid in der Weise, dass 2 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff austreten, und 1 Aeq. Chlor in die organische Verbindung eintritt. Der ausgeschiedene Sauerstoff tritt an der Stelle des Chlors in Verbindung mit Phosphor, und bildet Chlorphosphorsäure, PO_2Cl_3, der Wasserstoff vereinigt sich mit Chlor zu Chlorwasserstoff.

Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, liefert, mit Phosphorchlorid behandelt, Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2Cl$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PO_2Cl_3 + HCl.$$

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs.

51. Manche organische Verbindungen scheiden aus dem Schwefelwasserstoff Schwefel ab, und nehmen den Wasserstoff in ihre Zusammensetzung auf. So geht das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, in Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$, über.

Den Nitroverbindungen (46.) werden durch Schwefelwasserstoff meistens 4 Aeq. Sauerstoff entzogen, während 2 Aeq. Wasserstoff in die organische Verbindung eintreten. Man nimmt an, dass die Untersalpetersäure NO_4 hierbei in Amid NH_2 verwandelt wird. Es scheidet sich Schwefel ab. — Das Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, geht z. B. bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Anilin, $C_{12}H_7N$, über, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6HS = C_{12}H_7N + 4HO + 6S.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0073-6 DFG

Am besten lässt man den Schwefelwasserstoff in der Weise einwirken, dass man Alkohol zuerst mit Ammoniak, hierauf mit Schwefelwasserstoff sättigt und die organische Substanz damit erwärmt.

Einwirkung der Alkalien.

52. Die fixen Alkalien bewirken in Folge ihrer grossen Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, häufig die Bildung von Säuren aus organischen Substanzen, welche für sich keine sauren Eigenschaften besitzen. In den wässerigen oder alkoholischen Auflösungen geschieht dies meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers.

Das Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, wird durch Kochen mit Kalilauge in isatinsaures Kali verwandelt:

$$C_{16}H_5NO_4 + HO + KO = KO \cdot C_{16}H_6NO_5.$$

Beim Erwärmen mit festem Kalihydrat verwandeln sich die meisten organischen Stoffe in Säuren, indem sie den Sauerstoff des Wassers aufnehmen und Wasserstoff entbinden.

Das Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, geht bei der Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in benzoësaures Kali über:

$$C_{14}H_6O_2 + HO \cdot KO = KO \cdot C_{14}H_5O_3 + 2H.$$

Das Erwärmen mit wässeriger oder alkoholischer Kalihydratlösung verursacht häufig die Spaltung gepaarter Verbindungen in ähnlicher Weise, wie wir es bei der verdünnten Schwefelsäure sahen. Meistens verbindet sich das Kali hierbei mit dem einen Product der Spaltung. Die stickstoffhaltigen Stoffe geben beim Erwärmen mit Kalilauge oft Ammoniak oder organische Basen, während sich eine Säure mit dem Kali vereinigt. Fast immer tritt dieses ein, wenn man die stickstoffhaltigen organischen Stoffe bei Rothglühhitze mit Kalihydrat in Berührung bringt. Der Kohlenstoff derselben verbrennt in diesem Falle auf Kosten des Sauerstoffs im Kalihydrat zu Kohlensäure, welche mit dem Kali in Verbindung tritt, der Wasserstoff vereinigt sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, oder mit einem Theil des Kohlenstoffs zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen, oder er entweicht in freiem Zustande. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode der Stickstoffbestimmung organischer Stoffe (16.).

Statt reines Kalihydrat anzuwenden, ist es bequemer, sich einer Mischung von Kalk und Kalihydrat (oder Natronhydrat) zu bedienen, die beim Glühen nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Man nennt diese Mischung kurz Kali-Kalk. Die Erd-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0074-2 DFG

alkalien verhalten sich den Alkalien in den meisten Fällen ähnlich, aber sie wirken weniger kräftig.

Einwirkung des Ammoniaks.

53. Das Ammoniak vereinigt sich mit den organischen Säuren in der nämlichen Weise, wie mit den unorganischen Säuren, insofern nämlich stets in den neutralen Salzen die wasserfreie Säure mit 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Wasser verbunden ist, so dass also zu dem Säurehydrat 1 Aeq. Ammoniak, ohne Abscheidung von Wasser, getreten ist. So geht das Essigsäurehydrat, $HO . C_4H_3O_3$, mit Ammoniak in essigsaures Ammoniak, $NH_3HO . C_4H_3O_3$, über.

Es kommen aber noch andere aus Ammoniak oder Ammoniaksalzen darstellbare organische Verbindungen vor, welche erst durch Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Ammoniaksalze übergehen, und in welchen weder das Ammoniak noch die Säure die ihnen sonst zukommenden Reactionen zeigen. Diese amidartigen Verbindungen werden wir später genauer kennen lernen.

Einwirkung der Oxyde der schweren Metalle.

54. Die Oxyde der schweren Metalle, besonders die Hyperoxyde oder die Oxyde der edlen Metalle, wirken auf die organischen Stoffe oxydirend, indem sie Sauerstoff an die organischen Körper abgeben, und dabei in niedere Oxydationsstufen oder selbst in regulinische Metalle übergehen Beim Zusammenreiben mit trocknem Bleihyperoxyd fangen manche Körper Feuer, z. B. Weinsäure, und verbrennen vollständig, wie beim Glühen an der Luft. Die Einwirkung der Hyperoxyde wird durch die Gegenwart verdünnter Säuren, z. B. Schwefelsäure, noch begünstigt, indem diese Säuren sich mit dem niedrigeren basischen Oxyd zu Salzen vereinigen. Der Alkohol, $C_4H_6O_2$, geht z. B. beim Zusammenkommen mit Manganhyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure in Aldehyd, $C_4H_4O_2$, und Essigsäure, $C_4H_4O_4$, über.

Auch das Kupferoxyd wirkt, besonders in Gegenwart von Alkali, oxydirend auf organische Substanzen, und geht selbst in Kupferoxydul oder metallisches Kupfer über. Eine Traubenzuckerlösung, welche man mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzt hat, scheidet beim Stehen Kupferoxydul, Cu_2O, ab.

Zersetzungen durch Einwirkung der Hitze.

55. Wenn man auch annehmen kann, dass alle einfachen Stoffe in einer hinreichend hohen Temperatur sich in Gase ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0075-8 DFG

wandeln können (was in neuerer Zeit an vielen Metallen durch den Versuch bewiesen ist), so folgt daraus noch nicht, dass auch alle Verbindungen in den gasförmigen Zustand übergeführt werden können. In höherer Temperatur zeigt sich oft die Affinität der Elemente in anderer Weise, als bei gewöhnlicher Temperatur, und es treten daher in der Wärme häufig Veränderungen der zusammengesetzten Stoffe ein.

Es giebt viele organische Stoffe, welche unzersetzt in Dampfform übergehen können, und welche sich daher, ohne eine Veränderung zu erleiden, destilliren lassen. Leitet man diese Körper aber in Dampfform durch eine zum Weissglühen erhitzte Röhre, so erleiden sie eine Zersetzung, in welcher rein unorganische Producte, z. B. Wasser, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w., auftreten. Die Temperatur, in welcher die Zersetzung eintritt, ist für verschiedene Verbindungen nicht dieselbe. Bei manchen organischen Körpern liegt die Zersetzungstemperatur dem Siedepunkte sehr nahe, und in diesem Falle destilliren sie nur theilweise unzersetzt. Man kann die Destillation erleichtern, wenn man dieselbe im luftleeren Raum vornimmt, weil dadurch der Siedepunkt erniedrigt wird, oder wenn man die Substanz in einem Gasstrom erhitzt, welcher auf sie keine chemische Einwirkung äussert. Bringt man Indigblau auf ein Uhrglas, deckt dieses mit einem zweiten Uhrglas zu, und erhitzt das untere, so sublimirt das Indigblau in prächtig purpurfarbenen Blättchen, aber ein Theil davon wird stets zersetzt, und es bleibt daher ein kohliger Rückstand. Wirft man dagegen auf eine mässig erhitzte Silberplatte feinzertheiltes Indigblau, so verdampft es in der Luft, ohne eine Spur von Kohle zu hinterlassen.

Organische Substanzen, welche in der Hitze leicht eine Veränderung erleiden, destillirt man am besten im luftleeren Raum, wodurch der Siedepunkt bedeutend niedriger gerückt wird. Am einfachsten benutzt man hierbei folgenden Apparat.

Man bringt die zu destillirende Substanz in eine Retorte *A* (Fig. 16 s. f. S.), welche mit einer tubulirten Vorlage in Verbindung steht, und durch Siegellack luftdicht daran befestigt ist. In dem Tubulus der Vorlage wird eine mit einem Hahn versehene Bleiröhre luftdicht angebracht, welche mit der Luftpumpe in Verbindung steht.

Man erhitzt die Retorte *A* im Wasser- oder Oelbad, erkaltet die Vorlage *B* durch Umgeben mit Eis oder kaltem Wasser, und pumpt sie leer, worauf man sie durch Umdrehen des Hahns *r* von der Verbindung mit der Luftpumpe abschliessen kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0076-4

56. Durch Vermischen der organischen Substanzen mit Salz, Kiesel, Ziegelmehl u. s. w. wird die Destillation derselben dagegen erschwert, und sie erleiden weit leichter eine Zersetzung. Es rührt dies daher, dass diese Beimengungen sich stärker erhitzen lassen, und auf den mit ihnen in Berührung kommenden Dampf

Fig. 16.

des unzersetzten Körpers zersetzend einwirken, ähnlich wie wenn man den Dampf durch eine glühende Röhre leitet.

Die unzersetzt nicht flüchtigen organischen Körper erleiden hierbei meistens eine derartige Verwandlung, dass der Sauerstoff derselben sich mit einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak verbindet, wobei Kohle zurückbleibt, die nur sehr wenig Wasserstoff und Sauerstoff, dagegen bei stickstoffhaltigen Stoffen viel Stickstoff zurückhält.

Lässt man die Temperatur hierbei allmälig sich erhöhen, so treten anfangs sauerstoffreiche Stoffe, z. B. Essigsäure, $C_4H_4O_4$, Holzgeist, $C_2H_4O_2$, auf, später erscheinen sauerstoffärmere, z. B. Phensäure, $C_{12}H_6O_2$, oder Kohlenwasserstoffe, z. B. Sumpfgas, C_2H_4, ölbildendes Gas, C_4H_4, und Naphtalin, $C_{20}H_8$. Ausserdem bilden sich flüchtige Oele von üblem Geruch, die sogenannten Brandöle, oder zähe, dunkle Stoffe, Brandharze genannt; bei Gegenwart von Stickstoff sind den Producten stets organische Basen, z. B. Anilin, $C_{12}H_7N$, beigemengt. Je langsamer die Temperatur bei der trocknen Destillation sich erhöht, um so mehr Kohle bleibt zurück, weil um so mehr Sauerstoff sich mit Wasserstoff verbunden hat.

57. Die einfacher zusammengesetzten organischen Stoffe erleiden beim Erhitzen für sich häufig sehr einfache Zersetzungen, wobei entweder nur Wasser, oder nur Kohlensäure, oder Kohlensäure und Wasser austritt, wodurch neue, meist flüchtige Producte von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0077-0

noch einfacherer Zusammensetzung entstehen. Wir wollen einige Beispiele hierzu anführen.

Die Aepfelsäure, $C_8 H_6 O_{10}$, geht beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Maleïnsäure, $C_8 H_4 O_8$, über, nach der Gleichung:

$$C_8 H_6 O_{10} = C_8 H_4 O_8 + 2 HO.$$

Die Gallussäure, $C_{14} H_6 O_{10}$, zerfällt bei 210° in Kohlensäure und Pyrogallussäure, $C_{12} H_6 O_6$.

$$C_{14} H_6 O_{10} = C_{12} H_6 O_6 + C O_2.$$

Die Weinsäure, $C_8 H_6 O_{12}$, liefert bei der Destillation neben Wasser und Kohlensäure auch Brenzweinsäure, $C_{10} H_8 O_8$, nach der Gleichung:

$$2 (C_8 H_6 O_{12}) = 6 C O_2 + 4 H O + C_{10} H_8 O_8.$$

58. Die im freien Zustande flüchtigen Säuren erleiden eine Zersetzung, wenn man sie in ihren Verbindungen mit nicht flüchtigen Basen erhitzt. Es sind hier hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Erhitzt man die trocknen Alkali- oder Erdalkalisalze der Säuren, so bleibt kohlensaures Salz zurück, und die übrigen Elemente entweichen in Form einer flüchtigen Verbindung. Der essigsaure Kalk, $Ca O . C_4 H_3 O_3$, entwickelt beim Erhitzen auf 400° Aceton, $C_6 H_6 O_2$, und hinterlässt kohlensauren Kalk; man hat hier die Gleichung:

$$2 (Ca O . C_4 H_3 O_3) = 2 (Ca O . C O_2) + C_6 H_6 O_2.$$

2. Erhitzt man die organische Säure dagegen mit überschüssigem Kalk, oder das Kalksalz mit Kalkhydrat, so werden 2 Aeq. Kohlensäure gebildet, die mit dem Kalk in Verbindung treten, und der Rest entweicht als flüchtige Verbindung. In der Regel entsteht hierbei eine sauerstofffreie Verbindung.

Die Benzoësäure, $C_{14} H_6 O_4$, liefert, mit überschüssigem Kalk destillirt Benzol, $C_{12} H_6$, nach der Gleichung:

$$C_{14} H_6 O_4 + 2 Ca O = C_{12} H_6 + 2 (Ca O . C O_2).$$

Die Anisylsäure, $C_{16} H_8 O_6$, giebt dagegen unter denselben Umständen Anisol, $C_{14} H_8 O_2$, also einen sauerstoffhaltigen Körper. Die Gleichung:

$$C_{16} H_8 O_6 + 2 CaO = C_{14} H_8 O_2 + 2 (CaO . CO_2),$$

welche diese Zersetzung darstellt, ist dagegen der obigen ganz entsprechend.

Freiwillige Zersetzung der organischen Stoffe.

59. Unter den unorganischen Verbindungen kennt man viele, deren Elemente durch so geringe Affinität zusammengehalten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0078-6 DFG

sind, dass sie gewissermaassen nur durch die Trägheit der Materie bestehen, und bei der schwächsten Einwirkung eine Veränderung erleiden. Der Jodstickstoff und Chlorstickstoff z. B. zersetzen sich schon bei der leisesten Berührung mit einem fremden Körper. Das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich, sowie es entstanden, unaufhörlich, aber allmälig, und nach kurzer Zeit ist es vollständig in Wasser und Sauerstoff zerfallen. In ähnlicher Weise zersetzen sich manche organische Stoffe, namentlich solche von sehr complicirter Zusammensetzung, freiwillig, d. h. ohne weitere Einwirkung chemischer Mittel, und zerfallen in einfacher zusammengesetzte Stoffe, welche unter den Verhältnissen, in welchen sie entstanden, keiner weiteren Veränderung mehr fähig sind, unter geänderten Umständen aber wieder eine neue Zersetzung erleiden können.

Man nennt diese freiwillig eintretende Zersetzung der organischen Stoffe Fäulniss, und die Substanzen selbst erhalten die Bezeichnung fäulnissfähige Stoffe. Zum Eintreten der Fäulniss sind gewisse Bedingungen nothwendig, bei deren Ausschluss sie nicht erfolgt. Die Fäulniss tritt nur bei einer gewissen Temperatur ein, welche über 0° und unter 100° liegt, am besten bei 20—30°; Frostkälte und Siedehitze heben sie auf; sie erfolgt nur bei Gegenwart von Wasser, und es ist eine, wenn auch vorübergehende Berührung mit Sauerstoff nothwendig. Hat die Fäulniss einmal begonnen, so kann man den Zutritt von Sauerstoff abhalten, ohne dass damit die Fäulniss selbst aufhört.

Zu den fäulnissfähigen Stoffen gehören besonders die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheile der Thiere und der Pflanzen, welche man unter dem Namen albuminartige Körper begreift, z. B. Eiweiss, Käsestoff, die Substanz der Muskeln und Membranen, Schleim u. s. w.

Die bei der Fäulniss entstehenden Producte sind nicht verschieden von den durch Einwirkung starker Säuren oder Alkalien aus denselben Körpern darstellbaren Stoffen.

Die Verbindungen dieser Stoffe mit arseniger Säure, Einfach-Chlorquecksilber und anderen Metallsalzen, sowie mit Gerbstoff, Kreosot, sind der Fäulniss nicht fähig, und aus diesem Grunde wird die Fäulniss durch Zusatz solcher Stoffe verhindert.

60. Kommt ein im Zustande der Fäulniss befindlicher Körper mit einem anderen für sich der Fäulniss nicht fähigen organischen Stoff in Berührung, so erleidet letzterer häufig auch eine Zersetzung. Es findet hierbei gewissermaassen eine Uebertragung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0079-3 DFG

des Zustandes der Umsetzung von dem einen Körper, dessen Moleküle in Bewegung begriffen sind, auf den anderen statt. Die hierdurch in dem zweiten Körper bewirkte Zersetzung nennt man Gährung, und der in Fäulniss begriffene Stoff, welcher die Gährung veranlasst, erhält in Bezug darauf den Namen Ferment. Das Ferment selbst nimmt an dem Zerfallen des gährenden Stoffes keinen Antheil, insofern seine Elemente nicht in die Producte der Gährung eintreten. Ein und derselbe organische Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen, und liefert daher mannigfaltige Gährungsproducte. Der Rohrzucker, $C_{12} H_{11} O_{11}$, verwandelt sich z. B. in Berührung mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker, $C_{12} H_{12} O_{12}$, oder in Milchsäure, $C_{12} H_{12} O_{12}$; Gummi, $C_{12} H_{11} O_{11}$; Mannit, $C_6 H_7 O_6$; Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, und Kohlensäure, oder in Buttersäure, $C_8 H_8 O_4$, Kohlensäure und Wasserstoff.

Zu einer bestimmten Umsetzung bedarf im Allgemeinen jeder Körper eines eigenthümlichen Fermentes in einem bestimmten Zustande der Zersetzung.

Der frische Labmagen verursacht die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure; derselbe Labmagen verwandelt in einem anderen Stadium der Fäulniss den Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure. Das Amygdalin der bitteren Mandeln erleidet in Berührung mit einem in den süssen und bitteren Mandeln enthaltenen Stoff, der Synaptase, eine Zersetzung in Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker. Man kennt kein anderes Ferment, welches dieselbe Zersetzung zu bewirken im Stande wäre.

Ausser dem Zustand des Fermentes hat indessen auch die Temperatur einen bedeutenden Einfluss auf die bei der Gährung entstehenden Producte. Der Zucker, welcher bei 10—20° die Alkoholgährung durch ein gewisses Ferment erleidet, verwandelt sich, wenn man die Temperatur auf 35° erhöht, in Milchsäure und Gummi.

61. Kommt ein im Zustand der Gährung befindlicher Körper mit Sauerstoff in Berührung, so nimmt der Sauerstoff an der Zersetzung Antheil, und der Körper erleidet eine bei niederer Temperatur stattfindende Oxydation, welche man Verwesung nennt. Der gährende Körper nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in andere Producte. Sehr häufig tritt hierbei Kohlensäure auf.

Der Alkohol, $C_4 H_6 O_2$, geht z. B. in Berührung mit faulen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0080-4 DFG

den Stoffen (Ferment) und Sauerstoff in Essigsäure, $C_4 H_4 O_4$, über:

$$C_4 H_6 O_2 + 4 O = C_4 H_4 O_4 + 2 H O.$$

Zu dem Eintreten der Verwesung bedarf es derselben Bedingungen wie zu der Fäulniss, nur muss ausserdem noch Sauerstoff vorhanden sein. Schliesst man diesen ab, so hört die Verwesung auf. Alle Umstände, welche die Fäulniss aufheben, vernichten daher auch die Verwesung.

62. Durch die Fäulniss, Gährung und Verwesung verschwinden die Thiere und Pflanzen nach ihrem Tode unseren Augen, indem nur die nicht flüchtigen Mineralbestandtheile, wie z. B. die Knochen, zurückbleiben. Alle organischen Stoffe werden bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff zuletzt in flüchtige Producte, namentlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak verwandelt, welche von Neuem den Pflanzen als Nahrung dienen.

Die verschiedenen Methoden der Conservirung organischer Stoffe gründen sich auf die oben angeführten Thatsachen.

Bringt man fäulnissfähige Stoffe mit Salz, Zucker, Weingeist und ähnlichen Mitteln zusammen, so wird ihnen das zum Eintreten der Fäulniss nöthige Wasser entzogen, und sie erhalten sich daher unverändert. Denselben Zweck erreicht man durch Trocknen bei höherer Temperatur. Durch das Räuchern wird aber ausser dem Trocknen noch ein anderer Zweck erreicht, indem die Stoffe mit Kreosot, flüchtigen Oelen u. s. w. durchdrungen und so in, der Fäulniss nicht mehr fähige Stoffe verwandelt werden.

Die Conservirung der Speisen nach der Appert'schen Methode, wobei die in hermetisch zugelötheten Blechbüchsen aufbewahrten Speisen auf die Temperatur des siedenden Wassers erhitzt werden, beruht darauf, dass auch die schon eingetretene Fäulniss durch die Siedehitze aufgehoben, und dass gleichzeitig der eingeschlossene Sauerstoff von den organischen Substanzen aufgenommen wird. So lange zu den Speisen kein Sauerstoff treten kann, halten sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, von dem Momente der Berührung mit Sauerstoff an tritt die Fäulniss ein, welche aber durch Erhitzen zum Kochen wieder aufgehoben werden kann.

Um anatomische Präparate haltbar zu machen, behandelt man sie mit einer Lösung von Einfach-Chlorquecksilber (Sublimat) oder mit Chlorzink, arseniger Säure u. s. w.

Die Hauptmasse des Holzes, die Zellensubstanz, ist der Fäulniss nicht fähig, aber durch die Gegenwart albuminartiger Stoffe

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0081-0 DFG

in dem Holz, welche unter geeigneten Umständen in Fäulniss übergehen können, tritt oft eine Zerstörung der Holzfaser ein. Man verhindert diese entweder durch Entfernung der fäulnissfähigen Stoffe aus dem Holz (Auslaugen des Holzes mit Wasser), oder man bringt die Substanzen hinzu, welche das Eintreten der Fäulniss verhindern (antiseptische Mittel). Man tränkt z. B. das Holz mit Sublimatlösung oder mit holzessigsaurem Eisenoxyd, in welch letzterem Falle die Gegenwart von Brandölen (Kreosot) besonders wirksam ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0082-6 DFG

I. Stickstoffhaltige Radicale und ihre Verbindungen.

63. Die stickstoffhaltigen Radicale, deren Zahl unbedeutend ist, stehen den unorganischen Stoffen in ihrem Verhalten so nahe, dass man sie zum Theil zu den unorganischen Stoffen rechnet.

Sie lassen sich künstlich aus rein unorganischen Stoffen erzeugen. Man kennt folgende: Cyan, C_2N, Schwefelcyan, C_2NS_2, Ferrocyan, C_6N_3Fe, Ferridcyan, $C_{12}N_6Fe_2$, sowie ähnliche gepaarte Radikale, und Mellan, C_6N_4.

Cyan: $C_2N = Cy$.

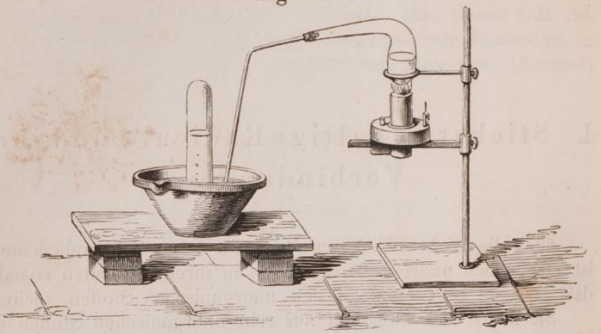
64. Das Cyan, welches aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, bildet sich, so oft Kohlenstoff und Stickstoff in starker Glühhitze mit einem Alkali-Metall zusammen kommen, am leichtesten aber wenn nicht freier Stickstoff, sondern stickstoffhaltige Verbindungen mit Kohlenstoff und Alkalien geglüht werden. Einige Verbindungen des Cyans finden sich in der organischen Natur.

Man stellt das Cyan aus dem Cyanquecksilber, ähnlich wie man den Sauerstoff aus Quecksilberoxyd gewinnt, durch Erhitzen dar, und wendet dabei den in Fig. 17 dargestellten Apparat an. Cyan und Quecksilber trennen sich hierbei, und da ersteres ein gasförmiger Körper ist, so kann man es in Gasleitungsröhren in die zu seiner Aufnahme bestimmten Gefässe führen. Das Cyangas ist farblos, von 1,8064 specif. Gewicht. Unter einem Druck von 2,7 Atmosphären verwandelt es sich bei 0° in eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht, welche bei — 35° zu einer strahligen, eisähnlichen Masse erstarrt. Das Cyangas hat einen eigenthümlichen stechenden Geruch, welcher an den der Blausäure erinnert. An der Luft entzündet, verbrennt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0083-2 DFG

es mit purpurfarbiger Flamme, unter Freiwerden von Stickstoff, zu Kohlensäure. Wasser löst sein vier- bis fünffaches Volum von Cyangas auf und verliert dasselbe beim Erwärmen wieder leicht.

Fig. 17.



Bei längerem Stehen in einer verschlossenen Flasche färbt sich diese Lösung braun, und das Cyan verbindet sich mit dem Wasserstoff und dem Sauerstoff des Wassers zu Cyanwasserstoffsäure und Cyansäure, welche beide weitere Zersetzungen erleiden, wodurch kohlensaures Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und andere Producte entstehen.

Verbindungen des Cyans.

65. Das Cyan verbindet sich mit vielen Metallen unmittelbar zu Cyanmetallen; ebenso geht es mit Chlor und mit Brom unmittelbar Verbindungen ein. Man kann ausserdem auf indirectem Wege Verbindungen des Cyans mit Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und anderen Körpern darstellen.

Cyanwasserstoffsäure: HCy.

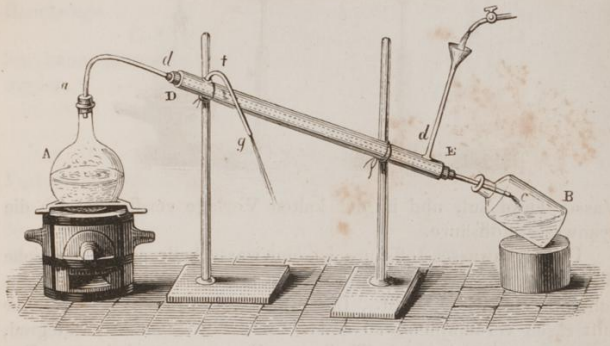
66. Die Cyanwasserstoffsäure bildet sich häufig aus Pflanzenstoffen, wenn sie mit Wasser übergossen werden, z. B. aus bitteren Mandeln, Pflaumenkernen, Kirschlorbeerblättern u. s. w., weil diese alle Amygdalin enthalten, welches unter gewissen Umständen in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure zerfällt. Die Cyanwasserstoffsäure bildet sich ausserdem häufig, wenn Salpetersäure auf organische Verbindungen, auch stickstoffreie, einwirkt.

Man stellt sie am leichtesten aus dem im Handel vorkommenden Blutlaugensalz dar, indem man 10 Thle. davon mit einem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0084-8

Gemisch von 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser in einem Kolben *A* (Fig. 18) übergiesst, welcher durch die gebogene Röhre *ab* mit dem Kühlapparat *DE* in Verbindung

Fig. 18.



steht, durch den ein anhaltender Strom kalten Wassers fliesst. Man erhitzt über Kohlenfeuer, bis die Flüssigkeit zu stossen beginnt, und fängt die übergehende Cyanwasserstoffsäure in der Vorlage *B* auf. Man erhält so eine wasserklare Flüssigkeit, welche neben Cyanwasserstoffsäure eine gewisse Menge von Wasser enthält. Diese Säure zersetzt sich zuweilen bei längerem Aufbewahren, was man indessen durch Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure verhindern kann.

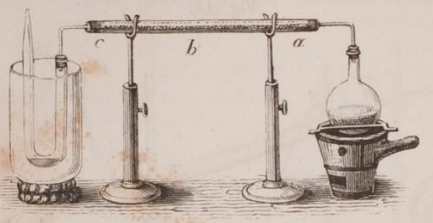
Um die Cyanwasserstoffsäure wasserfrei darzustellen, kann man die wasserhaltige Säure erhitzen und den Dampf derselben durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre leiten, wodurch das Wasser zurückgehalten wird. Es ist aber einfacher zur Darstellung von wasserfreien Säure, Cyanquecksilber durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kolben (Fig. 19) zu zersetzen, der mit einer Röhre *abc* in Verbindung steht. Die erste Hälfte *ab* enthält Marmorstücke, die zweite *bc* Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium. An das Ende der Röhre *abc* bringt man eine Uförmige Röhre und umgiebt sie mit einer Kältemischung. Cyanquecksilber und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sich zu Chlorquecksilber und Cyanwasserstoffsäure:

$$\mathrm{Hg\,Cy} + \mathrm{H\,Cl} = \mathrm{Hg\,Cl} + \mathrm{H\,Cy},$$

welche letztere gemengt mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser-

dampf entweicht. Die Marmorstücke (kohlensaurer Kalk) halten die Chlorwasserstoffsäure zurück, das Chlorcalcium nimmt den

Fig. 19.



Wasserdampf aut, und in der kalten Vorlage verdichtet sich die Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure ist eine wasserhelle sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei — 15° zu einer faserigen Krystallmasse gesteht und bei 26,5° kocht. Lässt man die Flüssigkeit an freier Luft rasch verdampfen, so entsteht ein hinreichender Kältegrad, um den zurückbleibenden Theil zum Erstarren zu bringen. Das specif. Gewicht der flüssigen Säure ist 0,697 bei 18°, ihre Dampfdichte 0,948. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert.

Die Cyanwasserstoffsäure, gewöhnlich Blausäure genannt, weil sie Eisensalze blau färbt, ist auch in verdünntem Zustande ein heftiges Gift. Ein Tropfen der concentrirten Säure ist hinreichend, um einen Hund zu tödten, wenn man ihn in den Mund desselben bringt; ebenso giftig aber ist die Blausäure, wenn sie durch eine Wunde unmittelbar mit dem Blute in Berührung kommt. Man muss daher mit diesem Stoffe sehr vorsichtig umgehen und sich namentlich hüten, die Dämpfe desselben einzuathmen. In sehr verdünntem Zustande ist sie dagegen ein schätzbares Heilmittel. Es ist von der grössten Wichtigkeit, den Gehalt der verdünnten (officinellen) Blausäure an wasserfreier Blausäure zu ermitteln, um stets eine Säure von constantem Gehalt anwenden zu können. Zu diesem Zweck misst man ein bestimmtes Volum derselben ab und versetzt sie so lange mit einer Silberlösung, als noch ein Niederschlag vom Cyansilber entsteht; man trocknet und wägt den Niederschlag. 100 Thle. desselben entsprechen 20,1 Thln. wasserfreier Blausäure.

Die Blausäure ist eine schwache Säure, welche die Lackmustinctur nicht röthet; sie verbindet sich indessen mit den meisten Metalloxyden, ähnlich wie die übrigen Wasserstoffsäuren, unter Abscheidung von Wasser zu Cyanmetallen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0086-0 DFG

Für sich aufbewahrt, zersetzt sie sich nach einiger Zeit, ähnlich wie das Cyan, unter Bräunung in verschiedene Stoffe, worunter Ammoniak. Mit starken Säuren, z. B. Schwefelsäure oder Alkalihydraten, zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ameisensäure ($C_2H_2O_4$) und Ammoniak, nach der Gleichung:

$$C_2NH + 4\,HO = C_2H_2O_4 + NH_3$$

Sie kann hiernach als das Nitril der Ameisensäure betrachtet werden.

Cyanmetalle.

67. Die Cyanmetalle lassen sich theils unmittelbar durch Verbindung von Cyan mit Metallen, theils durch Zusammenbringen von Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden, theils durch doppelte Zersetzung darstellen. Sie sind theils farblos, theils verschieden gefärbt; einige krystallisiren. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich und reagiren stark alkalisch. Bei Abwesenheit von Wasser und Luft halten sie Glühhitze ohne Zersetzung aus. Die Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden in der Glühhitze zersetzt, meistens unter Entwicklung von Stickstoff in ein Kohlenmetall. Mit verdünnten Säuren erwärmt, entwickeln sie Blausäure. Die Cyanalkalimetalle werden schon durch die schwächsten Säuren zersetzt.

Einige Cyanmetalle haben die Eigenschaft, sich mit anderen Cyanmetallen zu eigenthümlichen Doppelsalzen zu vereinigen, welche ein anderes Verhalten wie die einfachen Cyanmetalle zeigen und als gepaarte Verbindungen betrachtet werden müssen. Dies ist namentlich der Fall mit den Verbindungen des Eisens, Kobalts und Platins.

Einfache Cyanmetalle.

68. Cyankalium, KCy, stellt man aus käuflichem Blutlaugensalz dar. Dasselbe wird fein gepulvert, getrocknet und bei abgehaltener Luft in Gefässen von Schmiedeeisen geglüht. Das Kohleneisen, welches sich hierbei abscheidet, trennt man mechanisch von dem geschmolzenen Cyankalium, oder man kocht die Masse mit Weingeist aus, worauf beim Erkalten das meiste Cyankalium anschiesst.

In grösserer Menge, aber verunreinigt mit cyansaurem Kali, erhält man Cyankalium, wenn man 8 Thle. Blutlaugensalz auf einem Eisenblech durch starkes Erhitzen entwässert, mit 3 Thln. reinem und trocknem kohlensaurem Kali mengt und in einem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0087-5 DFG

eisernen Tiegel bei schwacher Glühhitze schmilzt. Das Cyaneisen, welches in dem Blutlaugensalz neben Cyankalium enthalten ist, wird in ersterem Falle in Kohleneisen und Stickstoff zersetzt, in letzterem aber theils in Cyankalium, theils in cyansaures Kali und metallisches Eisen verwandelt nach der Gleichung:

$$2(2KCy + FeCy) + 2(KO . CO_2) = 5KCy + KO . CyO + 2CO_2 + 2Fe.$$

Das Cyankalium ist eine farblose, nach dem Schmelzen in Würfeln, aus der wässrigen Lösung aber in Octaëdern krystallisirender Körper. Es schmilzt in der Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst, und entwickelt dabei den Geruch nach Blausäure. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und ist giftig wie Blausäure. In Weingeist löst es sich um so leichter auf, je wasserhaltiger derselbe ist.

Das Cyankalium zersetzt sich sehr leicht. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es allmälig in Ammoniakgas und ameisensaures Kali. Beim Erhitzen mit Metalloxyden reducirt es die meisten derselben zu Metallen, indem es in cyansaures Kali übergeht. Letzteres geschieht auch beim Schmelzen an der Luft.

69. Die Verbindungen des Cyans mit den übrigen Akalimetallen und Erdalkalimetallen sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Cyanammonium, NH_4Cy, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Cyankalium und Salmiak erhält, krystallisirt in farblosen Würfeln und kocht bei 36°. Es riecht und schmeckt nach Ammoniak und Blausäure zugleich, und ist höchst giftig.

Die Cyanverbindungen der schweren Metalle sind in Wasser meistens unlöslich, lösen sich aber in einer wässerigen Auflösung von Cyankalium grossentheils auf, indem sie sich mit Cyankalium zu Doppelsalzen verbinden. Man stellt sie dar, indem man die betreffenden Metalloxydlösungen mit Cyankalium versetzt, oder auch indem man das Oxyd mit Blausäure übergiesst.

70. Cyannickel, NiCy. Eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul giebt, mit Cyankalium versetzt, einen apfelgrünen Niederschlag von Cyannickel, der in überschüssigem Cyankalium sich auflöst. Beim Abdampfen krystallisirt ein Doppelsalz vom Cyannickelkalium in blassgelben wasserhaltigen Krystallen. Aus der Lösung derselben fällt gelbes Quecksilberoxyd, unter Bildung von Cyanquecksilber, Nickeloxydul.

71. Cyanquecksilber, HgCy. Das gelbe Quecksilberoxyd löst sich leicht in wässeriger Blausäure auf, und beim Abdampfen krystallisirt wasserfreies Cyanquecksilber. Da hierbei ein Ueber-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0088-1 DFG

schuss von Quecksilber leicht gelöst wird, so hat man Sorge zu tragen, dass die Lösung schwach nach Blausäure riecht. Das Cyanquecksilber krystallisirt in farblosen quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in metallisches Quecksilber und Cyangas; doch bleibt immer eine leichte schwarze Masse (Paracyan genannt) zurück, welche, wie das Cyan, auf 2 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq Stickstoff enthält. Das Cyanquecksilber verbindet sich mit manchen Sauerstoffsalzen, Chlor-, Brom- und Jodmetallen in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelsalzen.

72. Cyansilber, $AgCy$, scheidet sich als weisser käsiger Niederschlag ab, so oft ein Silberoxydsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht wird. Es ist in Wasser unlöslich, und löst sich auch in verdünnter Salpetersäure fast gar nicht auf. Dagegen wird es von Ammoniak, sowie von Cyankalium leicht aufgelöst. Beim Erhitzen schmilzt es unter Verlust der halben Cyanmenge, und hinterlässt ein silberweisses Korn von Paracyansilber, $Ag_6 C_6 N_3$. Bei Luftzutritt erhitzt, bleibt nur metallisches Silber zurück.

73. Cyansilberkalium, $KCy.AgCy$, erhält man durch Auflösen von Cyansilber in wässerigem Cyankalium beim Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Man wendet dieses Salz häufig bei der galvanischen Versilberung an (I. 664.), indem es durch den galvanischen Strom so zersetzt wird, dass das Silber sich an dem negativen Pol abscheidet.

74. Cyangold, $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung wird allmälig zu einer heissen concentrirten Lösung von Cyankalium gebracht. Das farblose Gemenge setzt beim Erkalten grosse farblose Tafeln von Goldcyankalium ($KCy + AuCy_3$) ab. Dieses Salz dient in wässeriger Lösung als galvanisches Vergoldungsmittel (I. 663.). Das Dreifach-Cyangold lässt sich durch jede stärkere Säure daraus abscheiden und in farblosen wasserhaltigen Blättern krystallisirt erhalten. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich.

Gepaarte Cyanmetalle.

75. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Doppelverbindungen einiger Cyanmetalle, z. B. von Cyaneisen, Cyankobalt, Cyanplatin, indem in ihnen Eisen, Kobalt oder Platin in näherer Verbindung mit Cyan enthalten ist und daher nicht wie in den übrigen Eisen-, Kobalt- oder Platinverbindungen durch doppelte Zersetzung sich abscheiden lässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0089-9 DFG

Cyaneisenmetalle.

76. Das Eisen vereinigt sich mit dem Cyan in mehreren Verhältnissen, und man nimmt besonders zwei Verbindungen an, welche den Oxydationsstufen des Eisens entsprechen, nämlich Einfach-Cyaneisen, $FeCy$, und Anderthalbfach-Cyaneisen, Fe_2Cy_3. Ersteres, ein weisser unlöslicher Körper, fällt beim Vermischen von Eisenoxydullösung mit Cyankalium nieder, lässt sich aber so nicht rein erhalten. Reiner wird es durch Behandlung von Berlinerblau mit Schwefelwasserstoffwasser dargestellt; man erhält hierbei gelbliche Krystallkörner, die an der Luft wieder schnell blau werden.

Das Einfach-Cyaneisen löst sich in wässerigen Alkalien oder in den Cyanalkalimetallen, in ersterem Falle unter Abscheidung von Eisenoxydul, und bildet dabei eine Verbindung von 1 Aeq. Cyaneisen mit 2 Aeq. Cyanalkalimetall, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Löst man diese Krystalle in Wasser auf und setzt Chlorwasserstoffsäure zu, schüttelt die Flüssigkeit mit wenig Aether, so scheidet sich eine Menge von feinen, weissen Blättchen ab, welche die Säure darstellen, die mit dem Alkalimetall verbunden war. Sie enthält die Elemente des Cyans, Eisen und Wasserstoff, und hat daher den Namen Ferrocyanwasserstoffsäure erhalten. Ihre Formel ist: $C_6N_3FeH_2 = Cfy + H_2$. Das Eisen lässt sich in ihr nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen, weil es in näherer Verbindung mit dem Cyan zu einem gepaarten Radical, Ferrocyan (Cfy) genannt, verbunden ist. Dagegen lässt sich der Wasserstoff durch alle anderen Metalle ersetzen, wodurch Ferrocyanmetalle gebildet werden.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure reagirt und schmeckt stark sauer. Sie löst sich leicht in Wasser, wird aber daraus durch wenig Aether gefällt. Mit den meisten Basen bildet sie sogleich die Ferrocyanmetalle, indem an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff 2 Aeq. Metall treten.

77. Ferrocyankalium, $FeCy + 2KCy + 3HO = Cfy + 2K + 3HO$. Dieses wichtige Salz kommt im Handel unter dem Namen Blutlaugensalz in gelben luftbeständigen Krystallen vor, welche weich und etwas biegsam sind. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 25 Thle., beim Kochen aber 50 Thle. dieses Salzes auf. Beim Erwärmen verliert dasselbe leicht das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0090-3 DFG

unter Entwickelung von Stickstoff und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium mit Kohleneisen.

Man stellt dieses Salz in Fabriken durch Glühen von stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensaurem Kali dar. Man verkohlt Thierstoffe, welche nicht viele phosphorsaure Salze enthalten, wie Blut, Horn, Lederabfälle u. s. w., und erhält hierbei als Rückstand eine sehr stickstoffhaltige Kohle, welche man mit etwa ihrem gleichen Gewicht Potasche und etwas Eisenfeile in grossen gusseisernen Gefässen erhitzt. Zuerst bringt man die Potasche in glühenden Fluss und setzt hierauf die Thierkohle und das Eisen zu, wobei ein starkes Aufblähen und Entwickelung von Gasen erfolgt. Es entsteht hierbei Cyankalium und Schwefeleisen, letzteres aus den schwefelsauren Salzen der Potasche. Kocht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so löst sich das Cyankalium auf und verwandelt sich mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium: $3\,KCy + FeS = Cy_3FeK_2 + KS$. Man dampft diese Lösung zur Krystallisation ein, und reinigt die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle von Blutlaugensalz durch nochmaliges Umkrystallisiren.

Das Ferrocyankalium giebt in wässeriger Lösung mit den meisten Salzen der schweren Metalloxyde Niederschläge, welche häufig charakteristische Farben besitzen. In diesen Niederschlägen sind entweder die 2 Aeq. Kalium oder nur 1 Aeq. durch eine äquivalente Menge des angewendeten Metalls vertreten. Giesst man z. B. schwefelsaures Kupferoxyd in eine Lösung von Ferrocyankalium, so entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupferkalium, $Cfy + Cu + K$. Bringt man dagegen umgekehrt Ferrocyankalium zu überschüssigem schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein dunkelpurpurrother Niederschlag von Ferrocyankupfer, $Cfy + 2Cu$. Silberoxydlösungen werden durch Ferrocyankalium weiss gefällt, indem sich unlösliches Ferrocyansilber, $Cfy + 2Ag$, ausscheidet, und in ähnlicher Weise verhalten sich die übrigen Metalllösungen. Mit Eisenoxydulsalzen giebt Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, der an der Luft sich rasch blau färbt. Mit Eisenoxydsalzen entsteht dagegen sogleich ein schön blauer Niederschlag von der Formel $(3\,Cfy + 4Fe)$, Berlinerblau genannt, der in der Oelmalerei, sowie in der Färberei sehr häufig angewendet wird. Zwischen dem Anderthalbfach-Chloreisen und dem Ferrocyankalium findet hierbei folgende Zersetzung statt:

$$3\,(Cfy + 2K) + 2\,(Fe_2Cl_3) = (3\,Cfy + 4Fe) + 6\,KCl.$$

78. Ferridcyankalium, $2\,Cfy + 3K$. Leitet man in

eine Lösung von Ferrocyankalium so lange Chlorgas, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und engt hierauf die Flüssigkeit ein, so krystallisiren beim Erkalten morgenrothe, durchsichtige Krystalle von Ferridcyankalium, und die Mutterlauge scheidet beim Eindampfen farblose Krystalle von Chlorkalium ab. Die Bildung dieser Krystalle wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$2(Cfy + 2K) + Cl = (2Cfy + 3K) + KCl.$$

Das Ferridcyankalium braucht 3,8 Thle. kaltes Wasser, aber viel weniger warmes Wasser zur Lösung. Es fällt die meisten Metalllösungen, indem an die Stelle der 3 Aeq. Kalium, 3 Aeq. Metall treten. Silbersalze werden z. B. durch Ferridcyankalium gelb gefällt, indem unlösliches Ferridcyansilber, $2Cfy + 3Ag$, sich bildet. Eisenoxydsalze geben damit keinen Niederschlag, sondern eine braune Flüssigkeit, in welcher man Anderthalb-Cyaneisen neben einem Kalisalz annehmen kann:

$$(2Cfy + 3K) + Fe_2Cl_3 = (2Cfy + Fe_2) + 3KCl.$$

Eisenoxydulsalze geben dagegen mit Ferridcyankalium einen schönen blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen, $2Cfy + 3Fe$, welcher im Handel unter dem Namen Berlinerblau oder Turnbull's blue vorkommt. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$(2Cfy + 3K) + 3(FeO.SO_3) = (2Cfy + 3Fe) + 3(KO.SO_3).$$

Dasselbe ist trocken tiefblau mit einem Stich ins Kupferrothe.

Die Säure, welche den Ferridcyanverbindungen zu Grunde liegt, Ferridcyanwasserstoffsäure genannt, $2Cfy + 3H$, erhält man, wenn man Ferrocyankalium zuerst durch Zusammenbringen mit essigsaurem Bleioxyd in Ferridcyanblei überführt, und dieses genau durch verdünnte Schwefelsäure versetzt. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit setzt beim Verdampfen bräunliche Nadeln von Ferridcyanwasserstoffsäure ab, welche einen herbsauren Geschmack besitzen und aus Eisenoxydulsalzen sogleich Berlinerblau fällen. Bei dem Erwärmen zersetzt sie sich leicht.

Kobaltidcyankalium, $Cy_6Co_2 + 3K$.

79. Frisch gefälltes Kobaltoxydul löst sich in Cyankalium beim Erwärmen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und beim Abdampfen scheiden sich blassgelbe durchsichtige Krystalle von Kobaltidcyankalium aus, welche dem Ferridcyankalium

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0092-5 DFG

isomorph sind. Ihre Entstehung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$6KCy + 2CoO + HO = (3K + Cy_6Co_2) + 3KO + H.$$

Auch in dieser Verbindung lässt sich das Kobalt nicht durch gewöhnliche Reagentien entdecken, sondern es ist mit dem Cyan in näherer Verbindung als gepaartes Radical enthalten. Durch Säuren wird die Kobaltidcyanwasserstoffsäure abgeschieden, welche aber in dem Wasser gelöst bleibt. Die meisten Metalllösungen werden dagegen durch Kobaltidcyankalium gefällt, indem unlösliche Kobaltidcyanmetalle ($Cy_6Co_2 + 3M$) entstehen. Man benützt dieses Verhalten der Cyanverbindung zur genauen Scheidung von Nickel und Kobalt.

Platincyanverbindungen.

80. Einfach-Platincyankalium, $PtCy_2 + K$, bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm. Behandelt man die Masse mit Wasser, so löst sich das Platincyankalium in Wasser auf und kann durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Dieselben sind blassgelb und reflectiren in gewissen Richtungen das Licht lebhaft blau. Mit anderen Metallsalzen vermischt, lassen sich daraus verschiedene Platincyanmetalle darstellen, in welchen das 1 Aeq. Kalium durch 1 Aeq. eines anderen Metalles ersetzt ist. Viele von diesen Verbindungen sind in Wasser löslich und grossentheils dichroistisch.

Man kennt ausserdem noch andere Verbindungen von Platin, Cyan und Metallen, in welchen Platin und Cyan in anderen Verhältnissen verbunden sind.

Nitroprussidverbindungen.

81. Mit diesem Namen bezeichnet man die Verbindungen eines gepaarten Radicals, welches durch Einwirkung von Salpetersäure aus Ferrocyanverbindungen entsteht. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, entsteht aus dem Ferrocyan, indem aus 2 Aeq. desselben 1 Aeq. Cyan abgeschieden, und durch 1 Aeq. Stickstoffoxyd ersetzt wird. Es selbst ist so wenig wie das Ferrocyan bis jetzt dargestellt worden, dagegen kennt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff und vielen Metallen.

Das Nitroprussidnatrium, $2Na \cdot Cy_5Fe_2NO_2$, welches am leichtesten von allen krystallisirt, erhält man durch Behan-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0093-1 DFG

deln von 2 Aeq. gepulvertem Blutlaugensalz mit 5 Aeq. Salpetersäure, die man vorher mit Wasser verdünnt hat. Beim Erwärmen entwickeln sich Kohlensäure, Stickstoff und Blausäure. Sobald alles anfangs gebildete Ferridcyankalium zerstört ist, neutralisirt man die kaltgewordene Lösung mit kohlensaurem Natron und erhält nun beim Abdampfen zuerst Krystalle von salpetersaurem Kali und Natron, und aus der Mutterlauge rubinrothe, dem Ferridcyankalium ähnliche Krystalle des rhombischen Systems von Nitroprussidnatrium, $Fe_2 Cy_5 N O_2 + Na_2 + 4HO$. Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen röthlichweissen Niederschlag von Nitroprussidsilber, $Fe_2 Cy_5 N O_2 + 2Ag$, welcher, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Abscheidung von Chlorsilber, Nitroprussidwasserstoffsäure frei macht, die man aus der Lösung beim Verdunsten in zerfliesslichen dunkelrothen Krystallen erhält.

Die löslichen Nitroprussidmetalle werden durch Schwefelkalimetalle purpurroth oder blau gefärbt, eine Farbe, die so intensiv ist, dass man mittelst Nitroprussidnatrium die geringsten Spuren löslicher Schwefelmetalle oder von Schwefelwasserstoff nachweisen kann.

Schwefelcyanmetalle (Rhodanmetalle).

82. Das Cyan vereinigt sich in seinen Verbindungen mit den Alkalimetallen, wenn es mit Schwefel zusammenkommt, oder wenn Cyangas mit Schwefelkalium zusammentreffen, zu einem neuen Radical, dem Schwefelcyan, $C_2 N S_2$, auch Rhodan genannt, welches die Eigenschaft besitzt, mit Wasserstoff zu einer Säure und mit den Metallen zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten. Verbindungen von Schwefelcyan finden sich in der Natur. So enthält der Speichel der Menschen und Schaafe ein Schwefelcyanmetall und in dem Senfsamen ist gleichfalls eine organische Schwefelcyanverbindung enthalten.

Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, lässt sich nicht rein erhalten. Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium, so entsteht ein gelbrother Niederschlag, Pseudoschwefelcyan genannt, welcher nach dem Auskochen mit Wasser gleiche Aequivalente Schwefelcyan und Schwefelcyanwasserstoff enthält.

83. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure, $H . Cy S_2$, erhält man durch Zersetzung von Schwefelcyanquecksilber durch trocknes Schwefelwasserstoffgas, als eine farblose ölige Flüssigkeit, welche sich in Wasser löst, stark sauer schmeckt, und wie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0094-7 DFG

starke Essigsäure stechend riecht. Sie lässt sich mit Wasser unzersetzt überdestilliren.

84. Schwefelcyankalium, $CyS_2 + K$. Dieses Salz erhält man leicht durch Erhitzen eines Gemenges von 46 Thln. geröstetem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel. Die zuletzt gelinde geglühte und geschmolzene Masse kocht man mit Weingeist aus, und erhält beim Erkalten das Schwefelcyankalium in wasserhellen, langen gestreiften Säulen, welche schon bei schwachem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzen. Es zerfliesst an der Luft und löst sich sehr leicht im Wasser auf.

Die übrigen Schwefelcyan-Alkalimetalle und -Erdmetalle sind in Wasser löslich, während die Verbindungen mit schweren Metallen nur wenig löslich oder unlöslich sind. Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben neutrale Eisenoxydlösungen blutroth, eine sehr empfindliche Reaction, durch welche man sowohl Schwefelcyan wie Eisenoxyd in den geringsten Mengen nachweisen kann.

85. Die Schwefelcyanmetalle lassen sich meistens unverändert aufbewahren, aber die freie Schwefelcyanwasserstoffsäure zerfällt bald von selbst in Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, CyS_3H, und Blausäure, nach der Gleichung:

$$3(CyS_2H) = 2(CyS_3H) + CyH.$$

Man erhält diese Säure leicht durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von concentrirter Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium, wobei nach einigen Stunden die Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure sich in gelben Nadeln abgeschieden hat. Sie löst sich in Wasser auf und ist geruch- und geschmacklos. Mit den Alkalien bildet die Säure lösliche Salze, mit den schweren Metallen unlösliche Verbindungen.

Chlorcyan.

86. Leitet man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber im Dunkeln, so verbindet sich ein Theil des Chlors mit dem Quecksilber, ein anderer mit dem freiwerdenden Cyan. Das Chlorcyan, $CyCl$, welches hierbei entsteht, ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr giftig. Bei — 15° verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei — 18° zu langen, durchsichtigen Nadeln erstarrt. Wasser, Weingeist, sowie Aether lösen dies Gas in reichlicher Menge auf. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Bewahrt man das gasförmige Chlorcyan, welches man durch Kälte tropfbar flüssig gemacht hat, in zugeschmolzenen Glasröh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0095-3 DFG

ren auf, so lässt es sich auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten; sobald man aber die Röhre öffnet, entweicht es augenblicklich als Gas. Nach einigen Tagen hat es indessen eine merkwürdige Veränderung erlitten. Es bilden sich in der Flüssigkeit Krystallnadeln, bis zuletzt die ganze Masse erstarrt. Oeffnet man nun die Röhre, so entweicht kein Gas, sondern man findet nun festes Chlorcyan, welches erst bei 140° schmilzt und bei 190° kocht. Die Dampfdichte des festen Chlorcyans ist das Dreifache der Dampfdichte des gasförmigen Chlorcyans. Man giebt daher dem festen Chlorcyan die Formel $Cy_3 Cl_3$. Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Blausäure giesst und sie dann dem Sonnenlichte aussetzt.

Es giebt noch eine dritte isomere Verbindung von Chlor mit Cyan, nämlich das flüssige Chlorcyan, $Cy_2 Cl_2$. Man erhält dieses durch Einleiten von Chlor in wässerige Blausäure, die man auf 0° erkaltet, und Behandeln der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Destillirt man hierauf unter Zusatz von Chlorcalcium, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die heftig riecht, bei 15°,5 siedet und bei — 5° erstarrt.

Bei dem Einleiten von Chlor in verdünnte, kalte Blausäure entwickelt sich der Dampf einer schwer condensirbaren Flüssigkeit, die man am besten durch Einleiten der entweichenden Dämpfe in kaltes Wasser verdichtet. Sie bildet eine leichte, bei etwa 20° siedende Flüssigkeit, von der Formel $Cy_2 Cl_2 + Cy H$, und liefert mit Quecksilberoxyd zusammengebracht flüssiges Chlorcyan und Cyanquecksilber.

In ähnlicher Weise, wie mit Chlor, verbindet sich das Cyan mit Brom und mit Jod. Beide Verbindungen erhält man aus Cyanquecksilber durch die Einwirkung von Brom oder Jod. Beide sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, in der Wärme leicht flüchtige Körper.

Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff.

87. Man kennt drei isomere Verbindungen von Cyan mit Sauerstoff, welche den drei Verbindungen von Cyan mit Chlor entsprechen, nämlich:

Cyansäure	$Cy O$	$+ H O$,
Knallsäure	$Cy_2 O_2$	$+ 2 H O$,
Cyanursäure	$Cy_3 O_3$	$+ 3 H O$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0096-9 DFG

Von diesen sind besonders die Cyansäure und Cyanursäure nahe verwandt, da sie leicht in einander verwandelt werden können.

Cyansäure: CyO + HO.

88. Die Cyansäure bildet sich häufig durch Oxydation des Cyans, z. B. bei der Behandlung von Cyan mit Bleihyperoxyd, beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft, mit Bleioxyd, Salpeter, Braunstein u. s. w. Sie bildet sich ferner neben Cyankalium, wenn man Cyangas in Kalilauge leitet:

$$2\,KO + 2\,Cy = KCy + KO\,.\,CyO.$$

Um sie darzustellen, erhitzt man die ihr isomere Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen, und verdichtet den übergehenden Cyansäuredampf in einer kalten Vorlage. Man erhält so das Cyansäurehydrat als eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und wie concentrirte Essigsäure riecht. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie augenblicklich unter heftigen Schmerzen eine Blase. Ueberlässt man die Säure sich selbst, so verwandelt sie sich unter starker Erhitzung in einen weissen porcellanartigen Körper, Cyamelid genannt, welcher der Cyansäure gleich zusammengesetzt, daher wohl ihr polymer ist. Bei dem Erhitzen verwandelt sich das Cyamelid wieder in Cyansäure, welche überdestillirt.

Kommt Cyansäure mit Wasser zusammen, so zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung in zweifach-kohlensaures Ammoniak, so dass die anfänglich saure Reaction der Flüssigkeit schnell in eine alkalische übergeht:

$$C_2NO + 3\,HO = 2\,CO_2 + NH_3.$$

Bei 0° findet diese Zersetzung nur sehr langsam statt.

Die Cyansäure vereinigt sich mit den Basen zu neutral reagirenden Salzen. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und halten im trocknen Zustande Glühhitze ohne Zersetzung aus. Die Alkalisalze fällen in wässeriger Lösung salpetersaures Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul weiss, Kupferoxyd aber grünbraun. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Kohlensäure, welche durch etwas unzersetzte Cyansäure einen stechenden Geruch besitzt, und die Schwefelsäure vereinigt sich mit Ammoniak.

89. Cyansaures Kali, KO . CyO. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man Cyankalium bei schwacher Glühhitze in einem eisernen Tiegel und bringt trocknes Bleioxyd oder Mennige hinzu, bis sich Gasblasen zu entwickeln anfangen. Die erkaltete Masse kocht man mit starkem Weingeist aus, und bei dem Erkalten krystallisirt dann das cyansaure Kali aus. Das Bleioxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0097-5 DFG

giebt hierbei seinen Sauerstoff an das Cyan ab und wird zu metallischem Blei. Das Salz krystallisirt in farblosen Blättchen und Nadeln, ähnlich wie chlorsaures Kali. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist. Mit Wasser gekocht, zerfällt es allmälig in kohlensaures Kali und Ammoniak:

$$C_2NO + KO + 3HO = KO . CO_2 + NH_3 + CO_2.$$

90. Cyansaures Ammoniak, $NH_4O . CyO$. Der Cyansäuredampf bildet, mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommend, ein schneeweisses krystallinisch-wolliges Pulver, welches, in Wasser gelöst mit Kali, unter Bildung von cyansaurem Kali, Ammoniak entwickelt. Dampft man die wässerige Lösung aber ein, so verwandelt sich das cyansaure Ammoniak in den isomeren Harnstoff.

Cyanursäure: $Cy_3O_3 + 3HO$.

91. Die Cyansäure geht unter gewissen Umständen in Cyanursäure über. Versetzt man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so krystallisirt cyanursaures Kali aus. Die Cyanursäure bildet sich ferner beim Kochen von festem Chlorcyan mit Wasser:

$$Cy_3Cl_3 + 6HO = 3HCl + Cy_3O_3 + 3HO.$$

Am einfachsten stellt man sie aber aus dem Harnstoff dar, indem man ihn gelinde erhitzt, bis er aus dem anfänglich geschmolzenen Zustande wieder in den festen Zustand übergegangen ist. Der Rückstand wird in Kali gelöst und durch Salzsäure die Cyanursäure abgeschieden.

Die Krystalle der Cyanursäure, die sich hierbei abscheiden, sind farblos, von schwach saurer Reaction, und enthalten 4 Aeq. Wasser, die sie bei 100° verlieren. Die Cyanursäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, ähnlich wie die Phosphorsäure, nämlich:

zwei saure Salze	$\begin{cases} MO . 2HO . Cy_3O_3 \\ 2MO . \ HO . Cy_3O_3 \end{cases}$
und ein neutrales Salz	$3MO . \quad Cy_3O_3.$

Die Salze der Cyanursäure krystallisiren fast sämmtlich; die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die Erdalkalisalze und die Salze der schweren Metalloxyde sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Von den Salzen mit 3 Aeq. Metalloxyd kennt man nur das Silberoxydsalz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0098-1 DFG

Knallsäure, $C_4N_2O_2 + 2HO$.

92. Die Knallsäure und die knallsauren Salze sind der Cyansäure, Cyanursäure und den Salzen dieser Säure isomer. Man kennt nur eine einzige Entstehungsweise der knallsauren Salze, nämlich durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die Säure, welche man auf diese Weise mit Silber- oder Quecksilberoxyd verbunden erhält, lässt sich frei von Basen nicht darstellen.

Die knallsauren Salze haben die Eigenschaft, durch Stoss, Erhitzen oder durch blosse Berührung mit Schwefelsäure unter heftiger Explosion sich zu zersetzen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak liefern sie Harnstoff und Schwefelcyanwasserstoffsäure, woraus sich ergiebt, dass auch in der Knallsäure wahrscheinlich Kohlenstoff und Stickstoff in näherer Verbindung als Cyan enthalten sind.

Die Knallsäure liefert mit den Basen zwei Reihen von Salzen; dieselben enthalten entweder 2 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze) oder 1 Aeq. Metalloxyd und 1 Aeq. Wasser (saure Salze).

93. Knallsaures Quecksilberoxyd (Howard's Knallquecksilber) $2HgO . C_4N_2O_2$. Man stellt dieses Salz durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht und Zusatz von 11 Thln. Weingeist dar. Das anfangs abgeschiedene salpetersaure Quecksilberoxydul löst man durch Erwärmen wieder auf, wobei unter Entwickelung weisser Nebel die Flüssigkeit sich trübt und neben metallischem Quecksilber sich Krystalle von Knallquecksilber abscheiden, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt.

Das Knallquecksilber bildet weisse, seideglänzende, zart anzufühlende Nadeln. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem leichter löslich. Es verpufft durch Stoss mit röthlichem Licht, mit Hinterlassung eines glänzenden Metallflecks. Das Knallquecksilber dient, mit $\frac{1}{3}$ Salpeter gemengt, als Entzündungsmittel in den Zündhütchen.

94. Das neutrale knallsaure Silberoxyd, $2AgO . C_4N_2O_2$, erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Silber in 20 Thln. Salpetersäure von 1,36 specifisches Gewicht, Zusatz von 27 Thln. Weingeist und gelindes Erwärmen, bis die Flüssigkeit siedet, worauf man noch 27 Thle. Weingeist zusetzt und ruhig erkalten lässt. Hierbei scheidet sich das Knallsilber in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind und von 36 Thln. kochendem Wasser gelöst werden. Es ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0099-8 DFG

giftig. Bis 100° lässt es sich erhitzen, in höherer Temperatur verpufft es, sowie auch durch den schwächsten Stoss selbst unter Wasser. Man muss daher bei der Darstellung dieses Körpers grosse Vorsicht anwenden.

Man kann das Knallsilber auch durch Einleiten von salpeteriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd darstellen:

$$C_4H_6O_2 + 2(AgO.NO_5) + 2NO_3 = 2AgO.C_4N_2O_2 + 6HO + 2NO_5.$$

Diese Reaction erklärt die Bildung des Knallsilbers nach der ersten Weise, indem die Salpetersäure einen Theil des Alkohols oxydirt und hierdurch in salpeterige Säure übergeht, welche hierauf die Bildung von Knallsilber bewirkt. Setzt man zu einer kochenden Knallsilberlösung so lange Chlorkalium, als noch Chlorsilber sich abscheidet, und dampft die klare Lösung zur Krystallisation ein, so erhält man knallsaures Silberoxyd-Kali, $AgO.KO.C_4N_2O_2$, in schön weissen, metallisch glänzenden Blättchen, welche beim Erhitzen heftig detoniren. Durch Chlormetalle wird nämlich aus dem Knallsilber nur die Hälfte des Silbers als Chlorsilber abgeschieden.

95. Das saure knallsaure Silberoxyd, $AgO.HO.C_4N_2O_2$, wird durch Salpetersäure aus der wässerigen Lösung von knallsaurem Silberoxyd-Kali als ein weisses Pulver gefällt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem und reagirt sauer.

Die übrigen Salze der Knallsäure, welche wenigstens 1 Aeq. eines schweren Metalles enthalten müssen, erhält man aus dem Knallsilber oder Knallquecksilber durch Kochen ihrer Lösung mit metallischem Kupfer, Zink u. s. w.

Mellan: C_6N_4.

96. Mellan nennt man ein in Verbindung mit verschiedenen Körpern, namentlich mit Metallen, sowie auch für sich darstellbares Radical, welches sich durch die Einwirkung der Wärme aus verschiedenen Cyanverbindungen bildet. Für sich erhält man das Mellan durch gelindes Glühen von Pseudo-Schwefelcyan (82.) und Schwefelcyanquecksilber, ferner durch Glühen von Mellamin oder Ammelid. Die Bildung desselben aus Schwefelcyan oder Verbindungen davon geschieht unter Freiwerden von Schwe-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0100-4

felkohlenstoff und Schwefel (oder Schwefelmetallen) nach der Gleichung:

$$4\,C_2NS_2 = C_6N_4 + 2\,CS_2 + 4\,S.$$

Das Mellan ist ein hellgelbes leichtes Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, eine schwache Glühhitze ohne Veränderung aushält, in starker Glühhitze aber in Cyangas und Stickstoffgas zerfällt.

97. Mellanverbindungen. Das freie Mellan vereinigt sich beim Erhitzen direct mit Kalium zu Mellankalium, und treibt auch aus Jod- und Bromkalium die Radicale unter Bildung von Mellankalium aus. Die Verbindungen des Mellans mit den Alkalimetallen sind in Wasser löslich, die mit den Erdmetallen sind schwer löslich, die mit den schweren Metallen in Wasser unlöslich. Den in Wasser löslichen Mellanmetallen entziehen stärkere Säuren das Metall und machen die Mellanwasserstoffsäure, $H.C_6N_4$, frei, welche sich in weissen Flocken abscheidet, aber leicht einen Theil des Metalls zurückhält.

98. Das Mellankalium, $K.C_6N_4 + 5\,HO$, stellt man am besten dar, indem man zu glühend geschmolzenem Schwefelcyankalium allmälig Mellan bringt, bis die Masse beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallnadeln erstarrt. Man behandelt sie mit kochendem Wasser, woraus beim Erkalten wasserhaltiges Mellankalium krystallisirt. Bei dieser Darstellung scheidet das Mellan zuerst das Schwefelcyan ab, welches letztere durch seine Zersetzung eine neue Menge von Mellan liefert. Man kann daher auch unmittelbar Mellankalium durch Erhitzen von Ferrocyankalium mit seinem halben Gewicht Schwefel darstellen.

Die Bildung des Mellankaliums nach der ersten Weise geschieht nach der Gleichung:

$$4\,(K.C_2NS_2) + 3\,C_6N_4 = 4\,(K.C_6N_4) + 2\,CS_2 + 4\,S.$$

99. Mellansilber, $Ag.C_6N_4$. Mellankalium giebt mit Silberlösung einen weissen, gallertartigen Niederschlag, welcher, bei 120° getrocknet, wasserfrei ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0101-0 DFG

II. Stickstofffreie, säurebildende Radicale und ihre Verbindungen.

Stickstofffreie Säuren.

100. Die organischen Säuren haben viele Eigenschaften mit den unorganischen Säuren gemein. Sie vereinigen sich mit den Basen und lassen sich durch stärkere Säuren oder durch doppelte Zersetzung aus diesen Verbindungen wieder abscheiden oder in andere überführen. Sie sind zum Theil stärkere Säuren wie manche der unorganischen, und treiben daher manche unorganische Säuren aus ihren Verbindungen aus. Man unterscheidet bei den organischen Säuren einbasische, zweibasische und dreibasische Säuren, je nachdem sie 1, 2 oder 3 Aeq. Basis neutralisiren. Es ist aber nicht immer leicht zu bestimmen, zu welcher dieser drei Classen eine bestimmte organische Säure gehört; denn die einbasischen Säuren können, wenn man ihre Formen verdoppelt oder verdreifacht, als zwei- oder dreibasische Säuren betrachtet werden. Die zwei- oder dreibasischen Säuren sind vor den einbasischen durch ihre grosse Neigung, saure Salze oder Doppelsalze zu bilden, ausgezeichnet. Eine einbasische Säure bildet daher in der Regel nur eine Reihe von Salzen, eine zweibasische zwei, und eine dreibasische drei Reihen von Salzen in folgender Weise:

Salze von einbasischen Säuren	1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Metalloxyd;
Salze von zweibasischen Säuren	1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser 1 Aeq. Säure + 2 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze);
Salze von dreibasischen Säuren	1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Metalloxyd + 2 Aeq. Wasser 1 Aeq. Säure + 2 Aeq. Metalloxyd + 1 Aeq. Wasser 1 Aeq. Säure + 3 Aeq. Metalloxyd (neutrale Salze).

Wir werden später Verbindungen kennen lernen, mittelst welcher sich bestimmter erkennen lässt, ob eine Säure ein- oder mehrbasisch ist; letztere allein geben nämlich saure Amid- und Aetherverbindungen.

Scheidet man die organischen Säuren aus ihren Salzen ab, so nehmen sie an der Stelle der Metalloxyde, mit denen sie verbunden waren, eine äquivalente Menge von Hydratwasser auf. Durch Erhitzen verlieren einige Säuren dieses Wasser und gehen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0102-5 DFG

in wasserfreie Säuren oder Anhydride über. Diese reagiren nicht sauer, sind häufig in Wasser unlöslich, gehen aber bei längerer Berührung mit Wasser, augenblicklich beim Zusammenkommen mit Alkalien, wieder in Säuren über. Viele organische Säuren sind in freiem Zustand ohne Zersetzung flüchtig; in Verbindung mit den Alkalien haben sie ihre Flüchtigkeit verloren und werden nachher in mehr oder weniger hoher Temperatur, alle in starker Glühhitze, zerstört, indem sich kohlensaures Kali bildet und mehr oder weniger Kohle abgeschieden wird.

Sie gehören vorzugsweise dem Pflanzenreich an.

Säuren der Reihe: $C_{2n}H_{2n}O_4$.

101. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ ist eine Reihe von Säuren ausgedrückt, welche zu den am besten bekannten organischen Stoffen gehört. Diese Säuren enthalten sämmtlich 1 Aeq. durch Metalloxyde ersetzbares Wasser, so dass ihre Formel genauer $HO.C_{2n}H_{2n-1}O_3$ geschrieben wird. Die wasserfreie Säure, $C_{2n}H_{2n-1}O_3$, welche in vielen Fällen für sich dargestellt wurde, enthält für jedes Glied ein eigenthümliches Radical, $C_{2n}H_{2n-1}$, verbunden mit 3 Aeq. Sauerstoff. Keines dieser Radicale ist bis jetzt isolirt worden, aber man kennt von vielen die niedrigere Oxydationsstufe, $C_{2n}H_{2n-1}O$, in den sogenannten Aldehyden.

Alle diese Säuren sind unzersetzt flüchtig, aber der Siedepunkt liegt um so höher, je grösser ihr Aequivalent ist. Die einfacheren Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, welche erst in niederer Temperatur fest werden. Die höheren Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, deren Schmelzpunkt für einen Mehrgehalt von C_2H_2 um 3—4° steigt. Mit Ausnahme der beiden ersten Glieder der Reihe sind die Säuren und ihre Salze sämmtlich fettig anzufühlen. Sie kommen ferner in den Fetten vor, weshalb man die ganze Reihe fette Säuren genannt hat. Die unteren Glieder sind in Wasser löslich, doch nimmt mit steigendem Aequivalent die Löslichkeit ab, und die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich. Sie lösen sich sämmtlich in Alkohol und in Aether auf.

Die einzelnen Glieder dieser Reihe sind:

Ameisensäure	$HO.C_2HO_3$,
Essigsäure	$HO.C_4H_3O_3$,
Propionsäure (Metacetonsäure) .	$HO.C_6H_5O_3$
Buttersäure	$HO.C_8H_7O_3$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0103-1 DFG

Baldriansäure	$HO . C_{10} H_9 O_3$,
Capronsäure	$HO . C_{12} H_{11} O_3$,
Oenanthylsäure	$HO . C_{14} H_{13} O_3$,
Caprylsäure	$HO . C_{16} H_{15} O_3$,
Pelargonsäure	$HO . C_{18} H_{17} O_3$,
Caprinsäure	$HO . C_{20} H_{19} O_3$,
Laurostearinsäure	$HO . C_{24} H_{23} O_3$,
Cocinsäure	$HO . C_{26} H_{25} O_3$,
Myristinsäure	$HO . C_{28} H_{27} O_3$,
Stillistearinsäure	$HO . C_{30} H_{29} O_3$,
Palmitinsäure	$HO . C_{32} H_{31} O_3$,
Margarinsäure	$HO . C_{34} H_{33} O_3$,
Stearinsäure	$HO . C_{36} H_{35} O_3$,
Behensäure	$HO . C_{44} H_{43} O_3$,
Cerotinsäure	$HO . C_{54} H_{53} O_3$,
Melissinsäure	$HO . C_{60} H_{59} O_3$.

Wir wollen diese Reihe von Säuren in zwei Abtheilungen bringen, welche indessen nicht scharf begrenzt sind, und in die erste alle Säuren von niederem Aequivalent bis zu $C_{20} H_{19} O_3$, in die zweite Abtheilung die Säuren von höherem Aequivalent rechnen.

Flüssige fette Säuren.

102. Die Säuren sind sämmtlich bei einer Temperatur von 30° flüssig und destilliren beim Erhitzen unzersetzt über, beim Kochen mit Wasser verflüchtigen sie sich mit den Wasserdämpfen, in Wasser sind sie löslich, die Säuren mit dem höchsten Aequivalent aber nur in kleiner Menge in der Wärme. Alle Salze dieser Säuren sind in Wasser löslich, die Baryt- und Silbersalze derselben um so weniger, je höher das Aequivalent der Säure ist. Durch viele Oxydationsprocesse entsteht eine Anzahl derselben gemeinschaftlich; bei Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure entstehen sie sämmtlich. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, dass jede einzelne derselben durch Oxydation unter gewissen Umständen in das vorhergehende Glied verwandelt werden kann, indem 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Die näheren Umstände dieser Umwandlung sollen bei der Valeriansäure, bei welcher sie genauer untersucht wurden, ausführlich angegeben werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0104-7 DFG

Verbindungen des Radicals Formyl (C_2H).

Ameisensäure: $HO.C_2HO_3$.

103. Die Ameisensäure (Formylsäure genannt, weil man in derselben das Radical Formyl, C_2H, annimmt) kommt in der Natur fertig gebildet vor. Man hat sie in den Ameisen, den Brennnesseln und den Fichtennadeln gefunden, aus denen man sie durch Destillation mit Wasser darstellen kann. Sie ist ferner eins der gewöhnlichsten Oxydationsproducte organischer Stoffe. Um sie darzustellen, benutzt man gewöhnlich Zucker, Stärkmehl oder Weinsäure. Man erhitzt z. B. 30 Thle. Zucker mit 10 Thln. zweifach - chromsaurem Kali und 16 Thln. Wasser unter allmäligem Zusatze von 3 Thln. Schwefelsäure. Die Ameisensäure destillirt, mit Wasser gemengt, über; sie wird mit überschüssiger Kalkmilch zusammengebracht und durch Eindampfen als ameisensaurer Kalk erhalten. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure erhält man daraus wasserhaltige Ameisensäure.

Um das reine Ameisensäurehydrat darzustellen, behandelt man trocknes ameisensaures Bleioxyd mit getrocknetem Schwefelwasserstoffgas, wobei Schwefelblei und Ameisensäurehydrat entstehen, welche letztere beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet werden kann.

Das Ameisensäurehydrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 1° in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100° kocht. Ihr specif. Gewicht ist 1,235, sie riecht durchdringend sauer und ein Tropfen derselben bringt auf der Haut eine Blase hervor. Sie verbindet sich mit mehr Wasser zu einem zweiten Hydrat, $HO.C_2HO_3 + HO$, welches bei 106° siedet und bei — 15° noch nicht fest wird. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Wasser- und Kohlenoxydgas zersetzt nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 = 2HO + 2CO.$$

Die Ameisensäure wird leicht zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, so durch Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Chlor, Salpetersäure und die Oxyde der edlen Metalle. Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul, so scheidet sich das metallische Quecksilber als ein grauer Niederschlag ab, während Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht:

$$C_2H_2O_4 + 2HgO = 2CO_2 + 2HO + 2Hg.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0105-3 DFG

104. Ameisensaure Salze. Man erhält sie durch Auflösen der Metalloxyde oder kohlensauren Metalloxyde in der wässerigen Säure.

Ameisensaures Ammoniak, $NH_4OC_2HO_3$, krystallisirt in rechtwinkligen Säulen. Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$NH_4O . C_2HO_3 = C_2NH + 4HO.$$

Wie früher erwähnt, zerfällt umgekehrt die Blausäure bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Ameisensäure und Ammoniak.

Ameisensaures Bleioxyd, $PbO . C_2HO_3$, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Ameisensäure und Eindampfen dargestellt, und krystallisirt in lebhaft glänzenden weissen Säulen. Es ist in Wasser schwer löslich und löst sich in Weingeist fast gar nicht auf.

Formylchlorid: C_2HCl_3.

105. Von den übrigen Verbindungen des Radicals Formyl ist besonders die Chlorverbindung von Wichtigkeit. Das Formylchlorid, bekannter unter dem Namen Chloroform, bildet sich bei der Zersetzung des Weingeistes, Holzgeistes, Acetons, der essigsauren Salze und mehrerer anderer organischen Stoffe durch Chlorkalk. In reichlicher Menge erhält man es namentlich durch Destillation von 4 Thln. Weingeist, 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Chlorkalk, wobei mit den Wasserdämpfen eine andere Flüssigkeit übergeht, die sich auf den Boden der Vorlage ansammelt, mit Wasser geschüttelt und durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure gereinigt wird. Das so erhaltene Chloroform hat ein specif. Gewicht von 1,48 und siedet bei 61°. Es riecht angenehm, schmeckt süss und bewirkt bei längerem Einathmen Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit. Dieser Wirkung halber wird das Chloroform jetzt in bedeutender Menge verbraucht. Das Chloroform lässt sich an der Luft nicht entzünden, durch trocknes Chlorgas wird es in Zweifach-Chlorkohlenstoff und Chlorwasserstoffsäure zersetzt:

$$C_2HCl_3 + 2Cl = C_2Cl_4 + HCl.$$

Kocht man es in einer verschlossenen Röhre mit starker Kalilauge, so bildet es unter Auswechselung von Chlor gegen Sauerstoff, ameisensaures Kali:

$$C_2HCl_3 + 4KO = KO . C_2HO_3 + 3KCl.$$

Die dem Chloroform entsprechende Jodverbindung, C_2HJ_3, welche in ähnlicher Weise wie das Chloroform erhalten wird,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0106-9

bildet citronengelbe, glänzende Blättchen, welche bei 115° schmelzen und leicht sublimiren.

Das Bromoform, C_2HBr_3, ist ein wasserhelles Oel, welches gewürzhaft riecht und süss schmeckt.

Verbindungen des Radicals Acetyl (C_4H_3).

Essigsäure: $HO . C_4H_3O_3$.

106. Die Essigsäure, die älteste bekannte Säure, kommt zum Theil in dem Pflanzensaft an Basen gebunden vor, theils auch in thierischen Flüssigkeiten. Sie bildet sich in zahlreichen Fällen aus anderen organischen Stoffen, namentlich bei der trocknen Destillation der meisten nichtflüchtigen organischen Körper, bei der unvollkommenen Oxydation oder Fäulniss derselben. Im Grossen stellt man die Essigsäure auf zwei Wegen, entweder durch trockne Destillation des Holzes, oder durch Verwesung aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten dar.

Der Alkohol, $HO . C_4H_5O$, verändert sich für sich an der Luft nicht, bei Gegenwart von Fermenten aber wird er durch Sauerstoff oxydirt. Er verliert hierdurch zuerst 2 Aeq. Wasserstoff, welche Wasser bilden, und verwandelt sich in Acetyloxydhydrat, $HO . C_4H_3O$, welches weiter 2 Aeq. Sauerstoff aufnimmt und in Acetylsäure übergeht. Folgende Gleichung stellt die Endverwandlung dar:

$$C_4H_6O_4 + 4O = C_4H_4O_4 + 2HO.$$

Diese Oxydation des Alkohols findet statt, wenn derselbe entweder mit verwesenden Stoffen (Fermenten, 60.), oder auch mit Platinschwarz und Sauerstoff zusammenkommt. Bringt man z. B. auf einen Teller eine Schale mit Platinschwarz, *a* Fig. 20, bedeckt diese mit einer Glasglocke, so dass sie auf drei Stückchen Holz steht, um einen langsamen Luftwechsel möglich zu machen, und lässt durch einen in eine feine Spitze *c* ausgezogenen Trichter *b* allmälig Alkohol zutröpfeln, so verwandelt sich derselbe unter schwacher Temperaturerhöhung mit dem Sauerstoff der Luft in Essigsäure. Die Essigsäure verdampft, verdichtet sich

Fig. 20.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0107-5 DFG

auf der kalten Wand der Glocke und rinnt in Tropfen auf den Teller. Gleichzeitig bildet sich stets eine gewisse Menge von Aldehyd, indem ein Theil des Alkohols eine unvollständige Oxydation erleidet.

Die Fabrikation des Essigs, welcher verdünnte Essigsäure ist, beruht auf einer ähnlichen Oxydation des in gegohrenen Flüssigkeiten (z. B. Bier, Wein) enthaltenen Alkohols, wobei die Aufnahme des Sauerstoffs durch die Gegenwart eines im Zustande der Verwesung begriffenen Ferments bewirkt wird. Es ist hinreichend, diese Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 20 — 35° dem Zutritt der Luft auszusetzen.

Zu einer raschen Ueberführung des Alkohols in Essigsäure, wie dies bei der Schnellessigfabrikation geschieht, muss derselbe verdünnt sein, und der Luft eine grosse Oberfläche darbieten. Im Grossen nimmt man einen mit 8 — 9 Thln. Wasser verdünnten Alkohol (Branntwein), und lässt ihn tropfenweise auf Fässer fallen, welche mit Hobelspänen gefüllt sind. Diese Fässer *A* (Fig. 21), Essigbildner genannt, enthalten unten eine Anzahl von Löchern *a*, sowie oben eben solche *b*, wodurch ein fortwährender Luftwechsel in dem Fasse bedingt wird. Am oberen Theil des Fasses ist ferner ein siebförmiger Boden *cde* angebracht, durch welchen der Alkohol, in Tropfen zertheilt, auf die Holzspäne fliesst und allmälig bis auf den Boden des Fasses rinnt. Die Holzspäne werden zuerst mit Essig getränkt, wodurch sie in einen Zustand von Verwesung übergehen, welcher die Oxydation des Alkohols vermittelt. Der unten sich ansammelnde Essig fliesst durch das heberförmige Rohr *f* in ein vorgestelltes Gefäss *B*. Gewöhnlich muss man den Essig noch zweimal durch das Fass laufen lassen, ehe er fertig ist.

Fig. 21.

Ein grosser Theil des in der Industrie verbrauchten Essigs wird durch trockne Destillation des Holzes gewonnen. Bei dem Erhitzen des Holzes bei abgehaltener Luft in eisernen Retorten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0108-1 DFG

geht, namentlich anfangs, eine wässerige Flüssigkeit über, welche neben Wasser viel Essigsäure, Holzgeist und brenzliche Oele enthält. Man sättigt dieselbe mit Kalk und zersetzt den gelösten essigsauren Kalk mit schwefelsaurem Natron. Es scheidet sich hierbei schwer löslicher Gyps ab, und aus der Lösung gewinnt man, durch Eindampfen zur Krystallisation, Krystalle von essigsaurem Natron, die man stark erhitzt, so dass die beigemengten Brandöle sich theils verflüchtigen, theils zerstört werden und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure. Man kann auch unmittelbar den essigsauren Kalk mit Chlorwasserstoff zerlegen, und die Essigsäure abdestilliren.

Zur Darstellung des reinen Essigsäurehydrats destillirt man trocknes essigsaures Kali oder Natron mit concentrirter Schwefelsäure oder zweifach schwefelsaurem Kali. Das Essigsäurehydrat (Eisessig) ist eine farblose Flüssigkeit von scharfsaurem Geschmack und stechendem Geruch. Bei 0^0 erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche erst bei 16^0 schmilzt. Das specif. Gewicht dieser Säure ist 1,063 bei 18^0, sie siedet bei 119^0, ihre Dampfdichte beträgt 2,09. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt das specif. Gewicht der Essigsäure zu; am schwersten ist die Säure $C_4H_4O_4 + 2HO$, deren specif. Gewicht 1,079 beträgt; beim weiteren Verdünnen mit Wasser mindert sich ihre Dichtigkeit wieder.

107. Man hat neuerdings die wasserfreie Essigsäure, $C_4H_3O_3$, dargestellt; dieselbe ist eine Flüssigkeit, welche sich mit Wasser anfangs nicht mischt, aber bald damit zu Essigsäurehydrat sich vereinigt. Lässt man nämlich Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$ (159) auf überschüssiges, trocknes, essigsaures Natron bei der Wärme einwirken, so bildet sich Chlorkalium, benzoësaures Natron, und wasserfreie Essigsäure destillirt über: $2(NaO.C_4H_3O_3) + C_{14}H_5O_2Cl = NaCl + NaO.C_{14}H_5O_3 + 2(C_4H_3O_3)$.

108. Essigsaure Salze. Die Essigsäure bildet mit den Basen in Wasser lösliche, neutrale Salze, von der allgemeinen Formel $MO.C_4H_3O_3$. Mit einigen Basen bildet die Essigsäure auch ausserdem basische Salze, z. B. mit Bleioxyd und Kupferoxyd, und mit Kali ein zweifach-saures Salz. Die Alkalisalze lassen sich fast bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen. In der Glühhitze zerfallen sie aber in kohlensaures Alkali und Aceton (128). Die Salze mit Erden oder schweren Metalloxyden geben beim Erhitzen einen Theil unzersetzte Essigsäure, während ein anderer in Aceton, Kohlensäure und andere Producte zerfällt. Mit Kalihydrat gemengt und erhitzt, zerfallen sie noch vor dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0109-9 DFG

Glühen in Sumpfgas und kohlensaures Alkali: $C_4H_4O_4 + 2KO = C_2H_4 + 2(KO.CO_2)$.

109. Einfach-essigsaures Kali, $KO.C_4H_3O_3$, ist äusserst leicht in Wasser löslich, so dass es schwierig krystallisirt und an der Luft zerfliesst. Aus der alkoholischen Lösung desselben fällt Kohlensäure, die man hindurchleitet, kohlensaures Kali unter Freiwerden von Essigsäure, während umgekehrt wässerige Essigsäure mit Leichtigkeit Kohlensäure aus kohlensaurem Kali austreibt. Diese Zersetzung rührt von der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalis in Alkohol her.

Zweifach-essigsaures Kali: $KO.HO.2C_4H_3O_3$. Versetzt man das einfach-essigsaure Kali mit überschüssiger Essigsäure und dampft ein, so bleibt ein fester Rückstand, welcher aus perlglänzenden biegsamen Nadeln besteht. Er schmilzt bei 148° und entwickelt bei 200° Essigsäurehydrat, unter Hinterlassung von einfach-essigsaurem Kali.

110. Einfach-essigsaures Natron, $NaO.C_4H_3O_3 + 6HO$, krystallisirt leicht in schief-rhombischen Säulen, welche an der Luft sich nicht verändern. Sie lösen sich in 2,8 Thln. kaltem und in viel weniger kochendem Wasser.

Ein zweifach-essigsaures Natron lässt sich nicht wie das zweifach-essigsaure Kali darstellen.

111. Einfach-essigsaures Bleioxyd, $PbO.C_4H_3O_3$, im Handel Bleizucker genannt, wird im Grossen durch Auflösen von Bleiglätte in destillirtem Essig dargestellt und krystallisirt in wasserhellen vierseitigen Prismen von anfangs süssem, später widrig metallischem Geschmack. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Alkohol. An der Luft verwittern die Krystalle. Erhitzt man den von Wasser durch Trocknen befreiten Bleizucker, so schmilzt er und verliert $\frac{1}{3}$ seiner Säure in zersetzter Gestalt, worauf er plötzlich zu einer grauweissen Masse von $\frac{2}{3}$ essigsaurem Bleioxyd erstarrt. Löst man den Rückstand in Wasser auf, so kann man durch Eindampfen das Salz in perlglänzenden Blättern krystallisirt erhalten.

112. Halb-essigsaures Bleioxyd: $2PbO.C_4H_3O_3 + 2HO$. Beim Kochen der wässerigen Lösung von 1 Thl. Bleizucker mit 0,6 Thln. Bleioxyd löst sich viel Bleioxyd auf, und durch Zusatz von Alkohol scheidet sich das halb-essigsaure Bleioxyd aus der Lösung ab.

113. Drittel-essigsaures Bleioxyd: $3PbO.C_4H_3O_3$. Kocht man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd und vermischt die Flüssigkeit mit Weingeist, so scheiden sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0110-9 DFG

feine, durchsichtige Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und reagirt stark alkalisch. Die Lösung dieses Salzes, welche man Bleiessig nennt, wird zur Darstellung von kohlensaurem Bleioxyd angewendet.

114. Sechstel-essigsaures Bleioxyd: $6PbO.C_4H_3O_3 + 3HO$. Bleizucker giebt, mit einem grossen Ueberfluss von Ammoniak versetzt, dieses Salz in Form eines weissen Niederschlags. Dasselbe bildet sich auch, wenn man eine Bleizuckerlösung mit überschüssigem Bleioxyd schüttelt.

115. Einfach-essigsaures Kupferoxyd: $CuO.C_4H_3O_3 + HO$. Der sogenannte destillirte Grünspan wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure dargestellt und krystallisirt in dunkelgrünen rhombischen Säulen. Der gewöhnliche Grünspan ist hauptsächlich halb-essigsaures Kupferoxyd, $2CuO.C_4H_3O_3$, gemengt mit mehr oder weniger zweidrittel-saurem Kupferoxyd. Er wird im Grossen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer nimmt hierbei Sauerstoff auf und überzieht sich mit einer dicken Schicht von Grünspan, die man abklopft. Behandelt man den Grünspan mit kaltem Wasser und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, so krystallisirt zweidrittel-saures Salz, $3CuO.2C_4H_3O_3 + 6HO$, in bläulichen Schuppen.

116. Drittel-essigsaures Kupferoxyd: $3CuO.C_4H_3O_3 + \frac{1}{2}HO$. Vermischt man die kochende Auflösung des einfach-sauren Salzes mit Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und erhält die Lösung längere Zeit bei 60°, so entsteht ein grüner, krystallinischer Niederschlag.

117. Essigsaurer Kupferoxyd-Kalk: $CaO.CuO.2C_4H_3O_3 + 8HO$. Erwärmt man ein Gemenge von 1 Aeq. krystallisirtem Grünspan und 1 Aeq. Kalkhydrat und Wasser und setzt so viel Essigsäure zu, dass Alles sich löst, so scheidet sich beim Verdunsten das Doppelsalz in blauen, achtseitigen Säulen ab.

Der Grünspan hat eine bedeutende Anwendung zur Darstellung grüner Farben. Eine der wichtigsten ist das Schweinfurtergrün, ein Doppelsalz von arsenigsaurem und essigsaurem Kupferoxyd, $3(CuO.AsO_3) + CuO.C_4H_3O_3$, das man durch Vermischen der kochenden Lösung gleicher Theile arseniger Säure und krystallisirten Grünspans darstellt. Der anfangs miss-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0111-5 DFG

farbige Niederschlag nimmt beim Stehen in der Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an.

118. Essigsaures Silberoxyd: $AgO . C_4H_3O_3$. Vermischt man salpetersaures Silberoxyd mit essigsaurem Natron in concentrirter wässeriger Lösung, so scheidet sich essigsaures Silberoxyd in weissen, perlglänzenden, weichen Nadeln ab, welche sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen.

Weitere Verbindungen des Radicals Acetyl.

119. Man kennt hauptsächlich folgende Acetylverbindungen:

Acetyloxydhydrat . .	$HO . C_4H_3O$
Acetylchlorid . . .	$C_4H_3Cl_3$
Acetyloxybichlorid .	$C_4H_3 \left.\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
Acetyloxybisulfid . .	$C_4H_3 \left.\begin{matrix} O \\ S_2 \end{matrix}\right\}$

Acetyloxydhydrat oder Aldehyd: $C_4H_4O_2$.

120. Der Aldehyd bildet sich häufig bei der Oxydation organischer Stoffe, z. B. Alkohol, Milchsäure, Zucker, sowie auch der eiweissartigen Körper.

Um ihn darzustellen, erhitzt man 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser in einer Retorte. Das in einer sehr kalt gehaltenen Vorlage gesammelte Destillat wird mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und im Wasserbad abdestillirt. Der Aldehyd geht hierbei über, ist aber noch mit verschiedenen gleichzeitig gebildeten Stoffen vermengt; er wird daher mit Aether vermischt und trocknes Ammoniakgas eingeleitet, womit er eine in Aether unlösliche Verbindung, Aldehyd-Ammoniak, $NH_3 . C_4H_4O_2$, bildet, welche sich in rhomboëdrischen Krystallen abscheidet. Beim Zersetzen von Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure destillirt der Aldehyd als dünne wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem Geruch über. Das specifische Gewicht des Aldehyds ist 0,801, er siedet bei 21°, mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Er zieht aus der Luft leicht Sauerstoff an und verwandelt sich in Essigsäure, $C_4H_4O_2 + O_2 = C_4H_4O_4$. Erwärmt man die wässerige Lösung desselben mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel. Der Aldehyd entzieht nämlich dem Silberoxyd den Sauerstoff und scheidet hierdurch das Silber metallisch ab.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0112-1 DFG

Der Aldehyd verwandelt sich leicht in isomere Verbindungen, von welchen man drei genauer kennt. Lässt man wasserhaltigen Aldehyd, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, stehen, so verwandelt er sich in 24 Stunden in eine Flüssigkeit von angenehm aetherischem Geruch, welche sich mit Wasser nicht mehr mischt, sondern wie Oel auf demselben schwimmt. Diese tropfbare Modification des Aldehyds siedet erst bei 81° und nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf. Durch Destillation mit stärkerer Schwefelsäure verwandelt sie sich wieder in gewöhnlichen Aldehyd. Man kennt ausserdem noch zwei feste Modificationen des Aldehyds, welche man zuweilen erhält, wenn wasserfreier Aldehyd in verschlossenen Gefässen längere Zeit aufbewahrt wird. Der Elaldehyd krystallisirt in durchsichtigen Säulen, welche bei + 2° schmelzen und bei 94° sieden. Ihre Dampfdichte ist die dreifache der Dampfdichte des Aldehyds, weshalb man ihnen die Formel $C_{12}H_{12}O_6$ giebt. Andere Krystalle, welche vierseitige Säulen bilden, erhält man zuweilen unter nicht genau bekannten Umständen, welche bei 100° noch nicht schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Man hat diese Modification Metaldehyd genannt.

Acetylchlorid: $C_4H_3Cl_3$.

121. Das Acetylchlorid wird aus dem einfach-gechlorten Aethylchlorür durch Behandlung mit Chlorgas erhalten. Man sättigt die Flüssigkeit unter einer Wasserschicht mit Chlor und bringt sie darauf längere Zeit in zerstreutes Licht. Durch Destillation lässt sich aus der Flüssigkeit, indem man die zuerst und die zuletzt übergehenden Antheile bei Seite bringt und das bei etwa 75° Uebergehende für sich auffängt, das Acetylchlorid rein erhalten. Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 1,372 specif. Gewicht, welche durch alkoholische Kalilösung in der Wärme in Chlorkalium und essigsaures Kali zersetzt wird. Sie entspricht hiernach dem Formylchlorid. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_4H_4Cl_2 + 2\,Cl = C_4H_3Cl_3 + HCl.$$

Acetyloxybichlorid: $C_4H_3\left.\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$.

122. Dieser Körper bildet sich aus Aethyloxyd durch Einwirkung von trocknem Chlorgas. Leitet man im Tageslicht in auf 0° abgekühltes Aethyloxyd einen Strom trocknen Chlorgases und erwärmt zuletzt, wenn die Einwirkung des Chlorgases nach-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0113-7 DFG

lässt, bis 90°, so erhält man eine gelbe, schwere Flüssigkeit, aus der man durch Erhitzen bis 100° die flüchtigeren Beimengungen und zuletzt durch Schütteln mit Wasser die übrigen beigemengten Stoffe entfernt. Man erhält so ein wasserhelles Oel von 1,50 specif. Gewicht, welches nach Fenchel riecht. Mit weingeistigem Kali zerfällt es leicht in Chlorkalium und essigsaures Kali:

$$C_4H_3Cl_2O + 3KO = KO.C_4H_3O_3 + 2KCl.$$

Die Entstehung des Acetyloxybichlorids geschieht nach der Gleichung:

$$C_4H_5O + 4Cl = C_4H_3OCl_2 = 2HCl.$$

Acetyloxybisulfid: $C_4H_3\left.\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}$.

123. Leitet man durch Acetyloxybichlorid einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so destillirt eine Flüssigkeit über, aus welcher sich Krystalle abscheiden, die man durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhält. Es sind farblose Nadeln von schwachem Geruch nach Chlorschwefel, die bei etwa 120° schmelzen. Mit weingeistiger Kalilösung zersetzen sie sich in Schwefelkalium und essigsaures Kali nach der Gleichung:

$$C_4H_3OS_2 + 3KO = HO.C_4H_3O_3 + 2KS.$$

Die Entstehung des Acetyloxybisulfids geschieht nach der Gleichung:

$$C_4H_3OCl_2 + 2HS = C_4H_3OS_2 + 2HCl.$$

Secundäre Radicale des Acetyls.

124. Durch die Einwirkung des trocknen Chlorgases erleiden die meisten Verbindungen des Acetyls eine Zersetzung, wobei in dem Radical ein Theil des Wasserstoffs oder sämmtlicher Wasserstoff durch eine äquivalente Menge von Chlor ersetzt wird (41.). Auf diese Weise entstehen aus dem Acetyl drei secundäre chlorhaltige Radicale, welche ein dem Acetyl entsprechendes Verhalten in ihren Verbindungen zeigen. Es sind dies nämlich:

Chloracetyl . . . . $C_4\left.\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}$,

Bichloracetyl . . . $C_4\left.\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}$,

Trichloracetyl . . . C_4Cl_3.

Wir wollen einige Verbindungen dieser secundären Radicale nun näher beschreiben, andere dagegen werden wir später erst kennen lernen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0114-3 DFG

Chloracetylsäure: $HO . C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3$.

125. Leitet man durch Essigsäurehydrat in zerstreutem Licht-Chlorgas, erwärmt zuletzt auf 100° und treibt das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlensäure aus, so erhält man die Chloracetylsäure, welche der Essigsäure ähnlich riecht, und mit Metalloxyden lösliche Salze bildet. Durch Auflösen von Silberoxyd in der Säure und Eindampfen zur Krystallisation erhält man das chloracetylsaure Silberoxyd, $AgO . C_4 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_3$, in weissen Schuppen, welche beim Verbrennen Chlorsilber hinterlassen. Die Bildung der Chloracetylsäure erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4 H_4 O_4 + 2\,Cl = C_4 H_3 Cl O_4 + HCl.$$

Trichloracetylsäure: $HO . C_4 Cl_3 O_3$.

126. Diese, auch Chloressigsäure genannte Säure entsteht aus Essigsäurehydrat, durch Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht, sowie auch durch Oxydation des Chlorals und anderer Verbindungen. Die Säure krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche bei 40° schmelzen und bei 195° ohne Zersetzung sieden. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und röthet stark Lackmus. Mit den Basen bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze.

Man kann der Trichloracetylsäure wieder das Chlor entziehen und sie in Essigsäure zurückverwandeln. Bringt man nämlich die Trichloracetylsäure, in Wasser gelöst, mit Kaliumamalgam zusammen, welches auf 1 Thl. Kalium 150 Thle. Quecksilber enthält, so bildet sich essigsaures Kali, Chlorkalium und Kali nach der Gleichung:

$$C_4 Cl_3 H O_4 + 2\,HO + 6\,K = KO . C_4 H_3 O_3 + 3\,KCl + 2\,KO.$$

Dieselbe Rückverwandlung in Essigsäure findet auch im Kreise der galvanischen Säule durch den am negativen Pol sich abscheidenden Wasserstoff statt, wenn man einen schwachen galvanischen Strom durch zwei amalgamirte Zinkplatten in eine Auflösung von trichloracetylsaurem Kali eintreten lässt.

Trichloracetyloxydhydrat (Chloral): $HO . C_4 Cl_3 O$.

127. Das Chloral bildet sich bei der Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Stärkmehl oder Zucker. Um es darzustellen, leitet man durch wasserfreien Alkohol so lange trocknes Chlorgas, bis sich keine Salzsäure mehr bildet, schüttelt die Flüssigkeit hierauf mit concentrirter Schwefelsäure und destillirt sie über. Das Chloral

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0115-9 DFG

ist ein farbloses dünnes Oel von 1,502 specif. Gewicht, welches bei 94° siedet. Es riecht durchdringend und greift die Augen an. Beim Schütteln mit wenig Wasser verbindet es sich damit zu einem Hydrat, welches in sternförmigen Krystallen erstarrt. In mehr Wasser löst es sich leicht und bildet eine neutral reagirende Flüssigkeit, welche die Silberlösung nicht fällt. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Chloral, auch in verschlossenen Gefässen, in eine weisse porzellanartige Masse, die in Wasser unlöslich ist, aber durch Erhitzen auf 180° wieder in lösliches Chloral übergeht. Bringt man Chloral in eine gebogene Röhre *abc* (Fig. 22), und schmilzt diese bei *b* zu, so erstarrt bald das Chloral, verflüchtigt sich aber beim Erhitzen von *a* und sammelt sich in dem anderen Schenkel wieder als flüssiges Chloral an, welches nach einiger Zeit sich wieder in unlösliches Chloral verwandelt; man kann in derselben Weise den Versuch beliebig oft wiederholen. Beim Kochen mit Salpetersäure wird das Chloral in Trichloracetylsäure verwandelt.

Fig. 22.

Weitere Zersetzungen der Essigsäure.

Aceton: $C_6H_6O_2$.

128. Bei der trocknen Destillation liefern die essigsauren Alkali- und Erdalkalisalze im Rückstande kohlensaures Salz, während eine Flüssigkeit übergeht, die hauptsächlich aus Aceton (Essiggeist) besteht. Man rectificirt das Destillat nochmals und erhält dadurch das Aceton als eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht, die bei 56° siedet und sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Das Aceton entsteht auch, wenn Essigsäure durch eine schwach glühende Röhre geleitet wird. Das Aceton lässt sich als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Methyloxyd betrachten, $C_6H_6O_2 = C_4H_3O + C_2H_3O$. Seine Entstehung aus Essigsäure wird dargestellt durch die Gleichung:

$$2(BaO . C_4H_3O_3) = 2(BaO . CO_2) + C_6H_6O_2.$$

Wird das Aceton mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, so wird ihm zuerst 1 Aeq. Wasser entzogen, wodurch dasselbe in das sogenannte Mesityloxyd, C_6H_5O, übergeht, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden und durch Destillation rein erhalten werden kann. Erhitzt man dagegen Aceton mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0116-5 DFG

concentrirter Schwefelsäure, so wird demselben sämmtlicher Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff entzogen und es destillirt ein gelbliches Oel über, Mesitylol genannt, das man durch wiederholte Rectification rein erhält.

Das Mesitylol, $C_{18}H_{12}$, ist eine farblose, leichte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 162° siedet. Es entsteht aus dem Aceton nach folgender Gleichung:

$$3\,(C_6H_6O_2) = C_{18}H_{12} + 6\,HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert das Mesitylol eine Reihe von Substitutionsproducten, indem ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure vertreten werden. Bei der Behandlung mit mässig concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Mesitylol in einen krystallinischen Stoff, das Binitromesitylol, $C_{18}\left.\begin{matrix}H_{10}\\X_2\end{matrix}\right\}$; durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es dagegen in Trinitromesitylol, $C_{18}\left.\begin{matrix}H_9\\X_3\end{matrix}\right\}$, übergeführt, welches in silberglänzenden Nadeln krystallisirt.

Propionsäure: $HO.C_6H_5O_3$.

129. Die Propionsäure, auch Metacetonsäure genannt, entsteht, wie alle Säuren dieser Reihe, bei der Oxydation der Fette und Albuminkörper. Eigenthümlich ist ihr aber die Bildung aus Cyanäthyl durch Behandlung mit Kali, sowie durch Oxydation des sogenannten Metaceton, welches durch Destillation von Zucker oder Gummi mit überschüssigem Kalk erhalten wird.

Um Propionsäure nach der ersten Weise darzustellen, erhitzt man starke Kalilauge in einer Retorte, lässt durch den Tubulus derselben tropfenweise Cyanäthyl zufliessen, und zersetzt das zuletzt zurückbleibende propionsaure Kali mit Schwefelsäure, wobei die Propionsäure überdestillirt. Das Cyanäthyl zerfällt hierbei unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser in Propionsäure und Ammoniak:

$$C_6H_5N + 4\,HO = C_6H_6O_4 + NH_3.$$

Aus Metaceton stellt man die Propionsäure dar, indem man es mit einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali destillirt, wobei ein Gemenge von Propionsäure und Essigsäure übergeht, das mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft wird. Hierbei scheidet sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0117-1 DFG

das essigsaure Natron in Krystallen aus, während das propionsaure Natron in der Mutterlauge zurückbleibt und durch Destillation mit Schwefelsäure Propionsäure liefert.

Die Propionsäure krystallisirt in niederer Temperatur in Blättern und ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, die bei 138°—140° kocht. Sie lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, wird aber durch Phosphorsäure oder Chlorkalium abgeschieden und schwimmt als eine ölartige Schicht über der Flüssigkeit. Die Säure verdankt den Namen Propionsäure dieser letzteren Eigenschaft, indem sie in der Reihe der fetten Säure die erste ist, welche sich in Form einer Oelschicht über wässerige Flüssigkeiten erhebt.

Die propionsauren Salze sind in Wasser sämmtlich löslich, die Alkalisalze fühlen sich fettig an. Das propionsaure Silberoxyd, $AgO . C_6H_5O_3$, krystallisirt aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen glänzenden Büscheln. Bei 100° schwärzt es sich unter theilweiser Zersetzung.

Bei der trocknen Destillation verhalten sich die Alkalisalze der Propionsäure wie die der Essigsäure, indem sie im Rückstand kohlensaures Alkali und als Destillat eine Flüssigkeit, Propionon, $C_{10}H_{10}O_2$, liefern. Dasselbe siedet bei 100°, ist leichter als Wasser und mischt sich nicht mit demselben. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert es, neben anderen Producten, wieder Propionsäure.

Buttersäure: $HO . C_8H_7O_3$.

130. Die Buttersäure findet sich neben mehreren anderen fetten Säuren, mit Glycerin verbunden, in der Butter; ferner im freien Zustande im Johannisbrod. Sie entsteht bei verschiedenen Gährungsprocessen aus Zucker oder milchsauren Salzen, und findet sich daher im Sauerkraut, sauren Gurken u. s. w.; sie bildet sich ferner bei dem Faulen der eiweissartigen Stoffe und des Leims.

Man stellt die Buttersäure am besten aus Zucker dar, indem man denselben mit fein zertheiltem kohlensaurem Kalk (Kreide), faulendem Käse und Wasser, bei einer Temperatur von 30—35°, einige Wochen lang stehen lässt. Die Masse gesteht anfangs zu milchsaurem Kalk, wird aber bald flüssig und geht hierauf unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlensäure in buttersauren Kalk über. Der buttersaure Kalk wird durch Zersetzen mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0118-7 DFG

kohlensaurem Natron in buttersaures Natron verwandelt, dieses stark eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Buttersäure scheidet sich hierbei als ölige Schicht über der wässerigen Flüssigkeit ab; man nimmt diese ab und reinigt sie durch Destillation. Die Entstehung der Buttersäure aus der Milchsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 4CO_2 + 4H.$$

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch; bei Gegenwart von Ammoniak wird der Geruch widrig, schweissartig. Ihr specif. Gewicht ist 0,988 bei 15°; sie siedet bei 157°. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wird aber aus der Lösung durch Schwefelsäure oder Alkalisalze als ölartige Schicht abgeschieden.

Die Buttersäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, und geht bei der Destillation damit grösstentheils unverändert über. Durch Chlorgas wird sie im Sonnenlicht zuerst in Bichlorbuttersäure, $C_8H_6Cl_2O_4$, und bei fortgesetzter Einwirkung in Tetrachlorbuttersäure, $C_8H_4Cl_4O_4$, verwandelt.

131. Die buttersauren Salze sind alle krystallisirbar, in trocknem Zustand geruchlos, in feuchtem aber nach Butter riechend. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze verwandeln sich bei schwacher Glühhitze in kohlensaure Salze und Butyron, $2(CaO.C_8H_7O_3) = 2(CaO.CO_2) + C_{14}H_{14}O_2$.

Buttersaurer Baryt, $BaO.C_8H_7O_3$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Auf Wasser geworfen, schwimmen die Krystalle auf der Oberfläche und rotiren, bis sie gelöst sind.

Buttersaures Silberoxyd, $AgO.C_8H_7O_3$, fällt beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und buttersauren Salzen in weissen, glänzenden Schuppen nieder, die in kaltem Wasser sich schwierig lösen.

Butyral: $HO.C_8H_7O$.

132. Das Butyral oder der Aldehyd der Buttersäure wird bei der Oxydation der Albuminkörper mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure als ein wasserhelles Oel erhalten, welches bei 70° siedet, stechend riecht und mit wässerigem Ammoniak eine weisse Krystallmasse von Butyralammoniak, $C_8H_8O_2 + NH_3 + 10HO$, bildet. Mit salpetersaurem Silberoxyd und wenig Ammoniak versetzt, scheidet es beim gelinden Erwärmen metal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0119-4 DFG

lisches Silber aus, welches die Wände des Gefässes spiegelnd überzieht.

Butyron: $C_{14}H_{14}O_2$.

133. Das Butyron, dessen Darstellung wir im Vorhergehenden erwähnt haben, ist ein wasserhelles Oel von 0,83 specif. Gewicht, welches in einer Kältemischung von Aether und fester Kohlensäure in farblosen Blättern erstarrt und bei 144° siedet. Es löst sich in Wasser nur wenig auf.

Valeriansäure: $HO.C_{10}H_9O_3$.

134. Die Valeriansäure, auch Baldriansäure genannt, kommt in der Baldrianwurzel, sowie in mehreren anderen Pflanzen, im Oel des *Delphinus globiceps* vor, und entsteht ferner durch Oxydation des Fuselöls, der Albuminstoffe, sowie bei der Fäulniss fast aller Thierstoffe. Ihre Entstehung aus dem Fuselöl wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4O = C_{10}H_{10}O_4 + 2HO.$$

Aus den Baldrianwurzeln gewinnt man sie am besten, indem man diese zuerst mit kohlensaurem Natron auskocht und das gebildete Natronsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. In reichlicherer Menge kann man die Baldriansäure durch Behandeln von Fuselöl mit einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure mittelst Destillation gewinnen. Auf dem übergehenden Wasser sammelt sich eine Oelschicht an, welche man abnimmt, durch Zusammenstellen mit Chlorcalicum von Wasser befreit und durch Destillation rein erhält.

Das Baldriansäurehydrat ist ein dünnflüssiges, farbloses Oel von 0,94 specif. Gewicht, welches bei 175° siedet. Es erstarrt noch nicht bei — 21°. Die Säure riecht eigenthümlich, etwas nach faulem Käse. Mit Wasser zusammengebracht, verbindet sie sich damit zu einem zweiten Hydrat, $C_{10}H_{10}O_4 + 2HO$, welches unzersetzt destillirt. In 30 Thln. Wasser löst sie sich auf.

135. Die baldriansauren Salze fühlen sich fettig an, sind in trocknem Zustande geruchlos, zeigen aber in feuchtem Zustande den Geruch der Säure. Sie haben einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren daher schwierig.

Die Alkalisalze liefern bei der trocknen Destillation einen Rückstand von kohlensaurem Alkali, während Valeron übergeht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0120-5 DFG

Baldriansaures Baryt, $BaO . C_{10}H_9O_3 + 2HO$, krystallisirt in glänzenden leicht zerreiblichen Säulen und löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser.

Baldriansaures Zinkoxyd, $ZnO . C_{10}H_9O_3$, krystallisirt in weissen perlglänzenden Schuppen. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, am schwierigsten in heissem.

Baldriansaures Silberoxyd, $AgO . C_{10}H_9O_3$, fällt beim Vermischen von Silberlösung und baldriansaurem Alkali als ein käsiger Niederschlag, der beim Stehen in der Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es ist in kochendem Wasser löslich, weniger im kalten.

136. Leitet man durch eine Auflösung von baldriansaurem Kali in Wasser einen kräftigen galvanischen Strom, so entwickelt sich Wasserstoff an dem negativen Pol, und an dem positiven Pol scheiden sich neben Kohlensäure und einem brennbaren Gas Oeltropfen ab, welche die Zusammensetzung C_8H_9 besitzen. Dieses Oel, welches man Butyl genannt hat, lässt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in Buttersäure überführen. Man erkennt hiernach genauer die Weise, in welcher eine Säure von höherem Aequivalent durch Oxydation in eine homologe Säure von niederem Aequivalent verwandelt wird. Zuerst wirkt der auf galvanischem Wege freiwerdende Sauerstoff in der Weise oxydirend, dass unter Freiwerden von 2 Aeq. Kohlensäure ein Kohlenwasserstoff entsteht, in welchem durch weiter einwirkenden Sauerstoff Wasserstoff abgeschieden wird, während Sauerstoff eintritt. Die Bildung des Butyls erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_9O_3 + HO + KO = C_8H_9 + KO . CO_2 + CO_2 + H.$$

Das brennbare Gas, welches gleichzeitig frei wird, Butyren, C_8H_8, entsteht durch weitere Oxydation aus Butyl. Es verdichtet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 4 Atmosphären zu einer wasserhellen Flüssigkeit, und findet sich auch in dem aus Oel gewonnenen Leuchtgas.

Valeral: $C_{10}H_{10}O_2$.

137. Der Aldehyd der Baldriansäure lässt sich nicht in ähnlicher Weise wie der Aldehyd der Essigsäure aus dem entsprechenden Alkohol (dem Fuselöl) darstellen. Er wurde bei der Oxydation des Klebers mit Schwefelsäure und Braunstein, sowie durch Oxydation einiger Oele dargestellt. Das Valeral ist eine ölige Flüssigkeit, welche mit wässerigem Ammoniak farblose Krystalle bildet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0121-1 DFG

Oenanthylsäure: $HO.C_{14}H_{13}O_3$.

138. Diese Säure entsteht besonders bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure oder Chromsäure, und bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 212° siedet. Durch den galvanischen Strom wird sie in alkalischer Lösung in ähnlicher Weise wie die Baldriansäure zersetzt, und unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff in Caproyl, $C_{12}H_{13}$, übergeführt, welches letztere bei der Oxydation durch Salpetersäure Capronsäure liefert. Der Aldehyd der Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_2$, Oenanthal genannt, bildet sich bei der trocknen Destillation des Ricinusöls. Er zeigt den übrigen Aldehyden ähnliche Verhältnisse.

Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure.

139. Diese drei Säuren kommen neben Buttersäure in der Butter und anderen Fetten, z. B. im Cocosnussöl, vor. Die Capronsäure, $HO.C_{12}H_{11}O_3$, lässt sich, wie erwähnt, aus der Oenanthylsäure darstellen, am reinsten aber durch Behandlung von Cyanamyl mit kochender Kalilauge, wobei dieses unter Wasseraufnahme in Capronsäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_{12}H_{11}N + 4HO = C_{12}H_{12}O_4 + NH_3.$$

Um diese drei Säuren gemeinschaftlich darzustellen, verseift man Cocosnussöl durch Kochen mit Kali, scheidet die gebildeten fetten Säuren durch Schwefelsäure ab, und destillirt die flüchtigen Säuren ab, welche mit dem Wasserdampf übergehen. Neutralisirt man das Destillat mit Baryt, so scheidet sich der schwerlösliche caprinsaure Baryt ab, und beim Abdampfen der Lösung krystallisirt zuerst caprylsaurer, später caprinsaurer Baryt. Alle drei Barytsalze müssen zu ihrer Reinigung mehrmals umkrystallisirt werden. Aus diesen Barytsalzen scheidet man durch Salzsäure die betreffenden Säuren ab.

Die Capronsäure, $HO.C_{12}H_{11}O_3$, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüssigkeit, welche selbst bei — 10° nicht fest wird. Sie siedet bei 200°.

Die Caprylsäure, $HO.C_{16}H_{15}O_3$, ist unter 14° fest.

Die Caprinsäure, $HO.C_{20}H_{19}O_3$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weissliche, bei 27° schmelzende, krystalli-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0122-7 DFG

nische Masse, von schwachem Bocksgeruch welche in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Sie findet sich auch in manchem Fuselöl.

Pelargonsäure, $HO.C_{18}H_{17}O_3$.

140. Dieses in der Reihe der fetten Säuren, zwischen der Caprinsäure und Caprylsäure stehende Glied kommt in *Pelargonium roseum* vor, und bildet sich auch durch Oxydation des Rautenöls (das zum grössten Theil aus dem Aldehyd der Caprinsäure, $C_{20}H_{20}O_2$, besteht), mittelst Salpetersäure, neben einer gewissen Menge von Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure. Sie siedet bei 260°.

Feste fette Säuren.

141. Die folgenden Glieder der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ sind bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bis 30° sämmtlich feste Körper, welche alle unter 100° zu ölartigen Flüssigkeiten schmelzen. Bei weiterem Erhitzen verflüchtigen sie sich unzersetzt, aber ihr Siedepunkt liegt schon so hoch, dass man gut thut, sie in dem Fig. 16 dargestellten Apparate im luftleeren Raum zu destilliren. In Wasser sind sie unlöslich, und sie verflüchtigen sich beim Kochen des Wassers nicht oder sehr wenig mit den Wasserdämpfen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, und krystallisiren beim Erkalten der gesättigten Lösung. Sie röthen Lackmuspapier schwach und treiben beim Erwärmen die Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Die meisten Salze dieser Säuren sind in Wasser unlöslich, und nur die Alkalisalze, welche einen Hauptbestandtheil der Seifen ausmachen, sind in Wasser löslich. Diese Säuren sind fast ausschliesslich Bestandtheile der Fette, worin sie neben Oelsäure mit Glycerin in gepaarter Verbindung enthalten sind.

Keine dieser Säuren kommt für sich allein in den Fetten vor, sondern sie sind stets gemengt mit mehreren, meistens den nächsten Gliedern der Reihe. Am häufigsten kommen diejenigen Glieder vor, deren Aequivalentzahl ein Multiplum von 4 ist (eine Ausnahme bildet die Margarinsäure). Die Säuren sind einander in ihrem Verhalten so ähnlich, dass sie oft nur durch die Elementar-Analyse unterschieden werden können. Eins der wichtigsten Kennzeichen zu ihrer Unterscheidung ist der Schmelzpunkt, der indessen in einem Gemenge der Säuren oft niedriger liegt, als der Schmelzpunkt der leichtschmelzbarsten Säure des Gemisches. Wir werden von ihnen nur die wichtigsten näher beschrei-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0123-3 DFG

ben, und von den anderen nur ihr Vorkommen anführen. Die Laurostearinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$, findet sich in dem Fett verschiedener Lorbeerarten; die Coccinsäure, $C_{26}H_{26}O_4$, in dem Cocosnussöl, gemengt mit anderen Säuren derselben Reihe; die Myristinsäure, $C_{28}H_{28}O_4$, in der Muskatbutter; die Stillistearinsäure, $C_{30}H_{30}O_4$, in dem chinesischen Pflanzentalg (von *Stillingiasebifera*); die Behensäure, $C_{44}H_{44}O_4$, in dem Behenöl.

Palmitinsäure, $HO.C_{32}H_{31}O_3$.

142. Die Palmitinsäure, auch Aethalsäure genannt, findet sich in der Palmbutter, dem Cocosnusöl, dem japanischen Wachs (Baumwachs) und in dem Wallrath. Am leichtesten stellt man sie aus Palmbutter dar, indem man diese mit Kali verseift, das gebildete Kalisalz aus Alkohol umkrystallisirt und durch eine Säure zersetzt. Aus dem Wallrath erhält man die Säure durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 110°, wobei dasselbe in palmitinsaures Kali und Aethal zerfällt; man behandelt die Masse mit Wasser und fällt durch Zusatz von Chlorcalcium palmitinsauren Kalk, den man durch Kochen mit Alkohol von Aethal befreit und zuletzt durch Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene Palmitinsäure wird aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie bei 60° schmilzt. Die Säure krystallisirt in seideglänzenden Schuppen.

Margarinsäure*): $HO.C_{34}H_{33}O_3$.

143. Die Margarinsäure ist vielleicht die am häufigsten vorkommende fette Säure, indem sie sich sowohl fast in allen Pflanzenfetten, als auch in thierischen Fetten findet. Zur Darstellung der Margarinsäure nimmt man am besten die aus Olivenöl in der Kälte sich abscheidende feste Masse, verseift sie durch Kochen mit Kali, löst das gebildete margarinsaure Kali und ölsaure Kali in Wasser auf, und fällt durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd ein Gemenge von margarinsaurem und ölsaurem Bleioxyd, welches letztere man durch Behandlung mit Aether auszieht. Das zurückbleibende margarinsaure Bleioxyd zersetzt man mit einer weingeistigen Lösung von Chlorwasserstoffsäure, wobei die Mar-

---

*) Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Margarinsäure mit der Palmitinsäure identisch ist, und gleichfalls die Eormel $C_{32}H_{32}O_4$ besitzt, obwohl man gewöhnlich ihr obige Formel giebt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0124-9 DFG

garinsäure sich im Alkohol löst und durch Wasser daraus gefällt werden kann. Man krystallisirt sie wiederholt aus Alkohol um, wodurch andere beigemengte fette Säuren entfernt werden.

Die reine Margarinsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, und schmilzt bei 60°. Bei dem Erkalten erstarrt sie wieder zu einer auf dem Bruche krystallinischen Masse. Sie löst sich in warmem Alkohol und in Aether sehr leicht auf, nicht in Wasser.

Von den margarinsauren Salzen sind nur die der Alkalien in reinem Wasser löslich; sie sind aber unlöslich in Kochsalzlösung oder in Kalilauge. Die wässerige Lösung schäumt und scheidet beim Verdünnen mit mehr Wasser zweifach-margarinsaures Alkali aus, während ein Aeq. Alkali frei wird und in dem Wasser gelöst bleibt.

Die Alkalisalze lösen sich auch in Alkohol auf und krystallisiren daraus, sie sind unlöslich in Aether. Die Salze der übrigen Metalloxyde sind in Wasser unlöslich.

Stearinsäure: $HO . C_{36} H_{35} O_3$.

144. Die Stearinsäure, auch Talgsäure genannt, welche einige Chemiker der Margarinsäure isomer annehmen, kommt häufig mit derselben zusammen in den Talgarten vor. Zu ihrer Darstellung wendet man gewöhnlich Hammeltalgseife an, löst sie in 6 Thln. warmem Wasser, und versetzt diese Lösung mit 40 — 50 Thln. kaltem Wasser, wodurch sich zweifach-margarinsaures und stearinsaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen abscheiden. Der Absatz wird in siedendem Weingeist gelöst, woraus das zweifach-talgsaure Kali, welches schwerer löslich ist, zuerst auskrystallisirt. Es wird hierauf durch eine Säure zersetzt.

Die Talgsäure krystallisirt aus Alkohol in fast silberglänzenden Blättchen, welche bei 70° schmelzen. Mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in verdünntem Weingeist, unterscheidet sich diese Säure nur wenig von der Margarinsäure. Ein Gemenge gleicher Theile von Margarinsäure und Talgsäure besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Margarinsäure (58°).

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind ein Gemenge dieser beiden Säuren. Zu ihrer Darstellung verseift man harte Talgsorten mit Kalkhydrat und wenig Wasser, zersetzt die unlösliche Kalkseife mit Schwefelsäure, und presst die ausgeschiedenen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0125-5 DFG

Säuren, ein Gemenge von Margarinsäure, Talgsäure und Oelsäure, anfangs in der Kälte, zuletzt bei 30 — 40° stark aus, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oelsäure von den festen Säuren getrennt wird. Das beim Auspressen hinterbleibende Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure wird, mit etwas Wachs versetzt, in die Formen der Kerzen gegossen.

Die stearinsauren Salze gleichen den margarinsauren.

Man hat aus dem Bassiaöl eine fette Säure von der Formel $C_{36}H_{36}O_4$ dargestellt, und Bassinsäure genannt; sie sowie die aus Coccelskörnern dargestellte Stearophansäure, sind mit der Stearinsäure identisch.

Cerotinsäure: $HO.C_{54}H_{53}O_3$.

145. Diese Säure kommt im freien Zustande im Bienenwachs vor, und ist ferner ein Bestandtheil des chinesischen Wachses. Man gewinnt sie aus dem Bienenwachs durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Weingeist, wobei sie sich beim Erkalten aus der Lösung abscheidet. Der Absatz wird in kochendem Alkohol gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt; es bildet sich unlösliches cerotinsaures Bleioxyd, welches man durch Behandlung mit Alkohol und Aether von beigemengten Stoffen reinigt und zuletzt mit starker Essigsäure zersetzt. Aus dem Cerotin, welches der Alkohol der Cerotinsäure ist, erhält man Cerotinsäure durch Erhitzen mit Kalikalk unter Entwickelung von Wasserstoff:

$$C_{54}H_{56}O_2 + HO.KO = C_{54}H_{53}O_3 + KO + 4H.$$

Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern; sie schmilzt bei 79° und erstarrt krystallinisch.

Oelsäuren.

146. Unter diesem Namen begreifen wir eine Reihe von Säuren, welche im Hydratzustande 2 Aeq. Wasserstoff weniger als Kohlenstoff enthalten. Sie sind bei mittlerer Temperatur ölartig, bei 0° aber fest; ihre Salze sind denen der fetten Säuren ähnlich und sie kommen mit ihnen zugleich vor. Sie sind noch nicht so genau bekannt wie die vorhergehenden Säuren, am besten noch folgende:

Oelsäure	$HO.C_{36}H_{33}O_3$,
Döglingsäure	$HO.C_{38}H_{35}O_3$,
Erucasäure	$HO.C_{44}H_{41}O_3$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0126-1 DFG

Hieran reiht sich die Ricinölsäure, $HO . C_{36} H_{33} O_5$, welche indessen durch ihren grösseren Sauerstoffgehalt abweicht.

Oelsäure: $HO . C_{36} H_{33} O_3$.

147. Die Oelsäure, auch Oleïnsäure genannt, kommt in den meisten Fetten und fetten Oelen des Thier- und Pflanzenreichs an Glycerin gebunden vor. Durch Kochen dieser Oele, wozu Mandelöl besonders geeignet ist, mit verdünnter Kalilauge erhält man daraus ein Gemenge der Kalisalze von Oelsäure und der fetten Säuren, welches man, in Wasser gelöst, durch Bleizucker-Lösung fällt. Die sich abscheidenden Bleisalze werden getrocknet und mit Aether behandelt, worin das ölsaure Bleioxyd allein löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das ölsaure Bleioxyd zurück, und liefert mit Chlorwasserstoff zersetzt, freie Oelsäure. Diese Säure ist nicht vollkommen rein, weil die Oelsäure während der Behandlung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat. Um sie rein zu erhalten, löst man sie in Ammoniak, fällt durch Chlorbarium ölsauren Baryt aus, und behandelt denselben mit kochendem Alkohol, worin er sich löst und bei dem Erkalten wieder auskrystallisirt. Der ölsaure Baryt wird durch Weinsäure zersetzt.

Die reine Oelsäure krystallisirt bei — 4° in Blättchen, ähnlich der Talgsäure, ist aber bei + 14° eine wasserhelle Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, welche Lackmus nicht röthet. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern sie zerfällt beim Erhitzen in verschiedene Producte.

Beim Stehen an der Luft zieht die Oelsäure rasch Sauerstoff an, und verwandelt sich in eine gelbe, ölartige Säure, von stark saurer Reaction.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Oelsäure gegen salpeterige Säure. Leitet man durch Oelsäure salpeterige Säure, so erstarrt sie vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche eine in farblosen Blättern krystallisirende neue Säure, Elaïdinsäure, $HO . C_{36} H_{33} O_3$, darstellt, die der Oelsäure isomer ist. Die Elaïdinsäure schmilzt erst bei 45°, und lässt sich unzersetzt destilliren. Sie erleidet an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Es ist dies ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie. Die Wirkung der salpeterigen Säure hierbei ist noch nicht vollständig erklärt.

Die ölsauren Salze gleichen den Salzen der fetten Säuren; wie bei diesen sind die Alkalisalze entweder einfach- oder zweifach-sauer.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0127-6

148. Die Oelsäure zersetzt sich, wie erwähnt, bei dem Erhitzen und liefert dabei gasförmige, sowie flüssige Producte, von welchen hauptsächlich die Fettsäure oder Brenzölsäure, $2HO . C_{20}H_{16}O_6$, genauer bekannt ist. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert sie eine Menge von Säuren, welche zum Theil nicht flüchtig sind und in der Retorte, in der man die Behandlung mit Salpetersäure vornimmt, zurückbleiben, zum Theil mit den Wasserdämpfen übergehen. Diese flüchtigen Säuren bestehen aus sämmtlichen fetten Säuren von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure. Die nicht flüchtigen Säuren gehören der homologen Reihe, $2HO . C_{2n}H_{2n-4}O_6$, an.

Die an der Luft trocknenden Oele, wie Leinöl, Mohnöl, Nussöl u. s. w., enthalten eine (oder mehrere) andere Oelsäure, welche bis jetzt noch nicht genauer bekannt ist. Sie verändert sich an der Luft noch leichter als die Oelsäure und unterscheidet sich von letzterer unter Anderm dadurch, dass sie mit salpeteriger Säure keine Elaïdinsäure liefert, und überhaupt nicht fest wird.

Döglingsäure: $HO . C_{38}H_{35}O_3$.

149. Diese, der Oelsäure sehr nahe stehende Säure findet sich in dem Döglingthran von den Faröern und wird daraus, wie die Oelsäure aus Mandelöl, gewonnen. Diese Säure schmilzt bei 16°.

Erucasäure: $HO . C_{44}H_{41}O_3$.

150. Diese Säure findet sich in dem fetten Oel des schwarzen und des weissen Senfsamens. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 34° schmelzen.

Ricinölsäure: $HO . C_{36}H_{33}O_5$.

151. In dem Ricinusöl findet sich neben eigenthümlichen fetten Säuren, eine eigene Oelsäure, welche wie die gewöhnliche Oelsäure dargestellt eine ölartige Flüssigkeit bildet, die bei 0° erstarrt. Die Säure nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, und liefert bei der trocknen Destillation keine Brenzölsäure, sondern Oenanthylsäure und Oenanthal. Durch salpeterige Säure wird sie in Ricinelaïdinsäure (Palminsäure) verwandelt.

Seifen und Pflaster.

152. Die Gemenge von ölsauren, margarinsauren und talgsauren Salzen (besonders Alkali- und Bleioxydsalze), welche man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0128-2 DFG

durch Behandlung der Fette mit Basen erhält, sind für die Gewerbe sehr wichtig.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge der Kali- oder Natronsalze dieser Säuren. Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr Margarinsäure oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthalten. Zu ihrer Bereitung werden die Fette mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht, wodurch das Fett eine Zersetzung in fette Säuren und Glycerin erleidet, welche beide in dem Alkali sich lösen. Die Lösung wird (im Falle Kali angewendet wurde) entweder eingedampft, und der Rückstand als Schmierseife in den Handel gebracht, oder mit Kochsalz versetzt, wodurch die in Salzlösungen unlösliche Seife sich abscheidet. Hatte man Kali zum Verseifen gebraucht, so setzen sich die Kaliseifen mit dem Chlornatrium in Natronseifen und Chlorkalium um.

Die Natronseifen, welche man durch Aussalzen aus der Flüssigkeit abgeschieden hatte, die sogenannten Kernseifen, enthalten neben dem fettsauren und ölsauren Natron nur noch Wasser, dessen Menge sehr wechselt. Die Kaliseife oder Schmierseife enthält dagegen ausser fettsaurem Alkali das von dem Fett herrührende Glycerin, sowie überschüssiges Alkali beigemengt. Die Wirkung der Seife bei dem Waschen beruht auf der Zersetzung der fettsauren Salze mit Wasser, indem das freiwerdende Kali auf viele Stoffe lösend einwirkt, sowie andererseits das saure fettsaure Salz Fett aufzunehmen im Stande ist. Da die fettsauren Salze durch alle Erdalkalisalze gefällt werden, so lässt sich hartes Wasser (kalk- oder magnesiahaltiges Wasser) zum Waschen nicht benutzen.

Die in der Heilkunde häufig angewendeten Pflaster, sind Gemenge der Bleioxydsalze derselben Säuren, welche in den Seifen enthalten sind. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser bereitet, wobei die Fette ebenfalls in fette Säuren, Oelsäure und Glycerin zerfallen; die ersten vereinigen sich mit dem Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung (dem Pflaster), welches stets etwas unzersetztes Fett einhüllt, und daher in der Wärme weich und knetbar ist; das Glycerin bleibt in dem Wasser gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0129-0 DFG

Benzoyl und dessen Verbindungen.

153. Man kennt eine grosse Anzahl Verbindungen, in welchen man ein hypothetisches Radical von der Formel $C_{14}H_5$ angenommen hat, welches von der Benzoësäure den Namen Benzoyl erhalten hat. Die wichtigsten dieser Verbindungn sind:

		Trivialname.
Benzoylsäure, . .	$HO.C_{14}H_5O_3$ . .	Benzoësäure,
Benzoyloxydhydrat,	$HO.C_{14}H_5O$ . .	Bittermandelöl,
Benzoyloxychlorid, . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ . .	Chlorbenzoyl,
Benzoyloxybromyd, . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right\}$ . .	Brombenzoyl,
Benzoyloxyjodid, . . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\J\end{matrix}\right\}$ . .	Jodbenzoyl,
Benzoyloxycyanid, . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\Cy\end{matrix}\right\}$ . .	Cyanbenzoyl,
Benzoyloxysulfid, . . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right\}$ . .	Schwefelbenzoyl,
Benzoyloxydamid, . . .	$C_{14}H_5\left.\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$.	Benzamid.

Ausserdem kennt man eine Reihe secundärer Radicale des Benzoyls, wie z. B.:

Verbindungen von	Monochlorbenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$
„ „	Bichlorbenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}$
„ „	Trichlorbenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$
„ „	Brombenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}$
„ „	Nitrobenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\}$
„ „	Binitrobenzoyl,	$C_{14}\left.\begin{matrix}H_3\\X_2\end{matrix}\right\}$

Man kann dieselben Verbindungen noch auf eine andere Weise zusammengesetzt betrachten, indem man nämlich ein sauerstoffhaltiges Radical ihnen zu Grunde legt. Die Formel desselben ist: $C_{14}H_5O_2 = Bz$, und man hat es gleichfalls Benzoyl genannt. Nach dieser Theorie sind obige Verbindungen:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0130-1 DFG

Benzoësäure, $HO.BzO$.	Benzoyloxydhydrat,
Bittermandelöl, BzH . . .	Benzoylwasserstoff,
Chlorbenzoyl, $BzCl$ . . .	Benzoylchlorid,
Brombenzoyl, $BzBr$ . . .	Benzoylbromid,
Jodbenzoyl, BzJ	Benzoyljodid,
Cyanbenzoyl, $BzCy$ . . .	Benzoylcyanid,
Schwefelbenzoyl, BzS . .	Benzoylsulfid,
Benzamid, $BzNH_2$ . . .	Benzoylamid.

Benzoësäure $HO.C_{14}H_5O_3$.

154. Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen fertig gebildet vor. Sie entsteht aus dem Bittermandelöl durch Oxydation, aus der Hippursäure beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, durch Oxydation der Zimmtsäure, sowie der Albuminkörper.

Man stellt die Benzoësäure gewöhnlich aus dem Benzoëharz dar, entweder auf nassem oder trocknem Wege. Man mischt feingepulvertes Benzoëharz mit gleichviel Kalkhydrat und kocht mit Wasser, so lange sich noch benzoësaurer Kalk auflöst. Die Auflösung wird mit etwas Chlorkalklösung vermischt, welche den Farbstoff zerstört, und hierauf durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, die Benzoësäure aus der Lösung gefällt.

Auf trocknem Wege gewinnt man die Benzoësäure, indem man Benzoëharz in einen eisernen Topf bringt, über die Oeffnung desselben ein Fliesspapier spannt und einen Kegel von dickem Papier darüber befestigt, den man rings um den Rand des Topfes festbindet. Man erhitzt im Sandbade, wobei die in dem Benzoëharz enthaltene Benzoësäure sich verflüchtigt, in Dampfform durch das Fliesspapier geht, und sich in dem Hut verdichtet, den man nach Beendigung der Operation abnimmt und mit einer Masse glänzender Krystalle erfüllt findet. Die auf letzterem Wege dargestellte Säure besitzt, durch etwas anhängendes flüchtiges Oel, einen vanilleartigen Geruch.

Die Benzoësäure bildet farblose, glänzende, dünne Blättchen von schwachem Geruch und schwach saurem, stechendem Geschmack. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 239°; in offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° in reichlicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, besonders leicht in Alkohol und in Aether.

Die Benzoësäure ist eine schwache Säure, welche mit den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0131-7 DFG

Basen in Wasser und Alkohol meist lösliche Salze bildet, die nach der allgemeinen Formel: $MO.C_{14}H_5O_3$ zusammengesetzt sind.

Das benzoësaure Silberoxyd, $AgO.C_{14}H_5O_3$, wird durch doppelte Zersetzung von benzoësaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd als ein weisser Niederschlag erhalten, der in kochendem Wasser sich löst, und bei dem Erkalten in glänzenden Krystallblättern sich wieder abscheidet.

Substitutionsproducte der Benzoësäure.

155. Chlorbenzoësäuren. Durch Behandlung von Benzoësäure mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man, je nach der Menge des Chlors, welche man anwendet, Chlorbenzoësäure, $HO.C_{14}H_4ClO_3$, Bichlorbenzoësäure, $HO.C_{14}H_3Cl_2O_3$, oder Trichlorbenzoësäure, $HO.C_{14}H_2Cl_3O_3$, welche der Benzoësäure in ihrem Verhalten ähnlich sind und sich nur schwierig von einander trennen lassen.

156. Nitrobenzoësäure, $HO.C_{14}H_4XO_3$. Man erhält diese Säure durch Kochen von Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure, als eine der Benzoësäure ähnlich sehende weisse Krystallmasse, welche bei 127° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. Sie ist eine stärkere Säure als die Benzoësäure und treibt diese daher aus ihren Salzen aus. Sie bildet mit den Basen meist lösliche Salze von der allgemeinen Formel $MO.C_{14}H_4XO_3$.

157. Binitrobenzoësäure, $HO.C_{14}H_3X_2O_3$. Diese Säure erhält man beim gelinden Erwärmen von Benzoësäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, wobei sie sich löst und durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie krystallisirt in spiegelnden Blättchen, schmilzt beim Erwärmen und lässt sich unzersetzt sublimiren.

158. Amidobenzoësäure (Benzaminsäure), $HO.C_{14}H_4(NH_2)O_3$. Diese Säure entsteht bei der Behandlung von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff. Es scheidet sich hierbei eine Menge von Schwefel ab, den man abfiltrirt, worauf man die Säure durch Zusatz von Essigsäure abscheidet.

Die Benzaminsäure krystallisirt in farblosen kleinen Nadeln, die geruchlos sind und süsssäuerlich schmecken. Sie löst sich namentlich in warmem Wasser leicht auf. Ihre Entstehung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$HO.C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 6HS$$
$$= HO.C_{14}H_4(NH_2)O_3 + 4HO + 6S.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0132-3 DFG

Bittermandelöl: $C_{14}H_6O_2$.

159. Das Bittermandelöl, auch Benzoylwasserstoff genannt, steht zu der Benzoësäure in demselben Verhältniss, wie der Aldehyd zu der Essigsäure und muss daher als Benzoyloxydhydrat, $HO.C_{14}H_5O$, betrachtet werden. Es bildet sich durch eine eigenthümliche Gährung aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalin, und wird daher durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser gemengt mit Cyanwasserstoffsäure erhalten. Aus dem übergehenden Wasser scheidet sich das Bittermandelöl als eine schwere Oelschicht am Boden der Vorlage ab. Das Wasser selbst enthält eine gewisse Menge des Oels gelöst. Um es von der Cyanwasserstoffsäure zu befreien, vermischt man es mit Kalkhydrat und einer Lösung von Einfach-Chloreisen, schüttelt, und nimmt das Oel mit einer Pipette aus der Flüssigkeit.

Das reine Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von 1,043 specif. Gewicht; es zeigt den bekannten Geruch der bitteren Mandeln, schmeckt brennend, ist aber nicht giftig (das rohe Bittermandelöl ist wegen seines Gehalts an Blausäure sehr giftig). Es siedet bei 180°, destillirt aber mit Wasserdämpfen leicht. Es löst sich in 30 Thln. Wasser und mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältniss.

160. Das Bittermandelöl liefert durch Behandlung mit anderen Körpern eine zahlreiche Reihe von Producten, von welchen wir nur die wichtigsten anführen wollen.

An der Luft nimmt das Bittermandelöl allmälig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoësäure, rascher geschieht dies durch Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure. Trocknes Chlorgas entzieht dem Bittermandelöl 1 Aeq. Wasserstoff, dessen Stelle von 1 Aeq. Chlor eingenommen wird, wodurch Benzoylchlorid entsteht. Dieselbe Verbindung entsteht aus der Benzoësäure durch Destillation derselben mit Phosphorchlorid, eine Zersetzung, welche nach der Gleichung:

$$HO.C_{14}H_5O_3 + PCl_5 = C_{14}H_5O_2Cl + PO_2Cl_3 + HCl$$

stattfindet. Das gleichzeitig entstehende Phosphorbioxychlorid geht bei dem Erhitzen zuerst über, später destillirt das Chlorbenzoyl.

Das Chlorbenzoyl ist eine farblose Flüssigkeit von 1,25 specif. Gewicht; es siedet bei 196°. Es entwickelt durchdringende, die Augen angreifende Dämpfe. In Wasser zersetzt es sich bald in Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure, mit den Alkalien liefert es sogleich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0133-9 DFG

benzoësaures Alkali und Chloralkalimetall. Mit einer Menge von anderen Stoffen zerfällt es so, dass 1 Aeq. Chlor austritt, dessen Stelle von 1 Aeq. eines anderen Radicals eingenommen wird. Mit Brom- oder Jodkalium erhitzt, bildet; es Brombenzoyl, $C_{14} H_5 O_2 Br$, oder Jodbenzoyl, $C_{14} H_5 O_2 J$, und Chlorkalium; mit Cyanquecksilber, Schwefelquecksilber zersetzt es sich zu Cyanbenzoyl, $C_{14} H_5 O_2 Cy$, Schwefelbenzoyl, $C_{14} H_5 O_2 S$, und Chlorquecksilber; mit Ammoniak bildet es Amidbenzoyl (Benzamid), $C_{14} H_5 O_2 . N H_2$, und Salmiak; mit essigsaurem Kali erhitzt, entsteht neben Chlorkalium, Benzoëessigsäure, $C_{14} H_5 O_3 + C_4 H_3 O_3$, bei überschüssigem essigsaurem Kali aber wasserfreie Essigsäure (107.); mit benzoësaurem Kali dagegen wasserfreie Benzoësäure, $C_{14} H_5 O_3$. Die wasserfreie Benzoësäure bildet schöne schiefe Prismen, die bei 33° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich sind. Alle diese Zersetzungen geschehen nach derselben Gleichung:

$$C_{14} H_5 O_2 Cl + K O . C_{14} H_5 O_3 = K Cl + 2 (C_{14} H_5 O_3).$$

161. Das Bittermandelöl erleidet, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt, eine merkwürdige isomere Umwandlung, indem es sich in einen krystallinischen Körper verwandelt, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so grosses Aequivalent als das Bittermandelöl besitzt und den Namen Benzoïn erhalten hat.

Das Benzoïn, $C_{28} H_{12} O_4$, erhält man am besten durch Auflösen des rohen (blausäurehaltigen) Bittermandelöls in alkoholischer Kalilösung, wobei nach kurzer Zeit Benzoïn in glänzenden farblosen und geruchlosen Prismen auskrystallisirt. Das Benzoïn schmilzt bei 120° und destillirt in höherer Temperatur unzersetzt. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich. Bei der Behandlung mit Chlor oder mit Salpetersäure verliert es 2 Aeq. Wasserstoff und verwandelt sich in Benzil, $C_{28} H_{10} O_4$, welches in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, bei 92° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt sublimirt. In alkoholischer Kalilösung löst sich das Benzil mit violettblauer Farbe auf, die bei dem Erhitzen wieder verschwindet, indem das Benzil in Benzilsäure übergeht:

$$C_{28} H_{10} O_4 + H O . K O = K O . C_{28} H_{11} O_5 \text{ (benzilsaures Kali).}$$

Die Benzilsäure, $H O . C_{28} H_{11} O_5$, welche aus dem Kalisalz durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden werden kann, krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 120°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren. Mit Ammoniak bildet das Benzil eine Reihe von Amiden, die wir später kennen lernen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0134-5 DFG

Benzol: $C_{12} H_6$.

162. Erhitzt man Benzoësäure mit ihrem dreifachen Gewicht Kalkhydrat, so destillirt das Benzol (Benzin) als eine farblose Flüssigkeit über, welche bei 0° fest wird und bei 80° siedet. Ihr specif. Gewicht ist 0,85. Das Benzol findet sich auch unter den Producten der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung der Fette und der Steinkohlen. Der Wasserstoff des Benzols lässt sich zum Theil durch andere Stoffe vertreten; bei der Behandlung mit Chlor werden 3 Aeq. Wasserstoff in dem Benzol durch 3 Aeq. Chlor vertreten, wobei die gebildete Chlorwasserstoffsäure sich zu Anfang mit dem Trichlorbenzol vereinigt, welche Verbindung in farblosen Krystallen anschiesst. Bei dem Erhitzen zersetzt sich diese Verbindung in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorbenzol, $C_{12} H_3 Cl_3$, welches eine ölartige Flüssigkeit darstellt, die bei 210° siedet.

Mit Salpetersäure erwärmt, verwandelt sich das Benzol unter lebhafter Wärmeentwickelung in Nitrobenzol, $C_{14} H_5 N O_4$, das als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch sich abscheidet. Das Nitrobenzol ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Es erstarrt bei — 3° zu Krystallnadeln und siedet bei 213° unzersetzt. Das Nitrobenzol wird jetzt in Parfümerien häufig statt des Bittermandelöls angewendet und dazu aus Steinkohlentheeröl gewonnen. Durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Benzol in Binitrobenzol, $C_{12} H_4 X_2$, übergeführt, dessen glänzende nadelförmige Krystalle bei 100° schmelzen. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt sich das Benzol zu Sulfobenzol, $C_{12} H_5 S O_2$, welches in grossen farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 100° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sieden.

Benzon: $C_{26} H_{10} O_2$.

163. Bei der trocknen Destillation verhält sich der benzoësaure Kalk in der nämlichen Weise, wie der essigsaure Kalk. Er liefert einen Rückstand von kohlensaurem Kalk und ein Destillat, welches hauptsächlich aus Benzon (auch Benzophenon genannt) besteht, gleichzeitig aber stets etwas Benzol und Naphtalin, oder einen, diesem ähnlichen Körper enthält. Das Benzon krystallisirt in geraden Prismen mit rhombischer Basis, die bei 46° schmelzen und bei 315° ohne Zersetzung sieden. Durch Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0135-0 DFG

hitzen mit Kalikalk zerfällt das Benzon in benzoësaures Kali und Benzol nach der Gleichung:

$$C_{26} H_{10} O_2 + H O . K O = K O . C_{14} H_5 O_3 + C_{12} H_6.$$

Durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzon, $C_{26} H_6 X_2 O_2$, verwandelt.

Toluylsäure und Cuminsäure.

164. Diese beiden der Benzoësäure homologen und in vielen Beziehungen ähnlichen Säuren werden beide aus dem Oel des römischen Kümmels dargestellt, worin ein sauerstoffhaltiges Oel, Cuminol, $C_{20} H_{12} O_2$, mit einem sauerstofffreien Oel, dem Cymol, $C_{20} H_{14}$, gemengt enthalten ist.

Das Cuminol verwandelt sich durch Sauerstoffaufnahme, selbst durch den Sauerstoff der Luft in Cuminsäure, $H O . C_{20} H_{11} O_3$. In gleicher Weise wird es durch die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats unter Entwickelung von Wasserstoff in Cuminsäure verwandelt. Die Cuminsäure schmilzt erst über 100°, siedet bei 260° und sublimirt in farblosen Krystallnadeln. Durch trockne Destillation mit überschüssigem Kalk liefert sie das dem Benzol homologe Cumol, $C_{18} H_{12}$:

$$H O . C_{20} H_{11} O_3 + 2 Ca O = 2 (Ca O C O_2) + C_{18} H_{12}.$$

Das Cumol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 145° siedet.

165. Bei der Behandlung des römischen Kümmelöls mit schmelzendem Kalihydrat bleibt das darin enthaltene Cymol, $C_{20} H_{14}$, unzersetzt und destillirt als eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit über, die auf Wasser schwimmt und bei 175° siedet. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird sie unter Bildung von Oxalsäure in Toluylsäure, $H O . C_{16} H_7 O_3$, übergeführt:

$$C_{20} H_{14} + O_{16} = 2 (H O . C_2 O_3) + H O . C_{16} H_7 O_3 + 4 H O.$$

Diese Säure krystallisirt in ganz feinen Nadeln, sie schmilzt in der Wärme und sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, von kochendem Wasser, Alkohol und Aether wird sie sehr leicht gelöst. Bei der trocknen Destillation mit Kalk liefert sie im Destillat das Toluol, $C_{14} H_8$, ein ätherisches Oel, welches man auch aus Tolubalsam erhält:

$$H O . C_{16} H_7 O_3 + 2 Ca O = 2 (Ca O C O_2) + C_{14} H_8.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0136-6 DFG

Verbindungen des Radicals Cinnamyl, $C_{18}H_7$.

Zimmtsäure: $HO.C_{18}H_7O_3$.

166. Die Zimmtsäure findet sich in altem Zimmtöl, Peru- und Tolubalsam, sowie in dem Storax. Man stellt sie am besten aus dem Storax dar, indem man denselben mit kohlensaurem Natron kocht, die Lösung filtrirt und durch Salzsäure das gelöste zimmtsaure Natron zersetzt. Die gefällte Zimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die Zimmtsäure krystallisirt in rhombischen Prismen des monoklinometrischen Systems; sie schmilzt bei 137° und kocht bei 290°, wobei sie indessen eine Zersetzung zu erleiden anfängt. In niederer Temperatur kann man sie aber unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber leichter in kochendem, sowie besonders in Alkohol.

Die zimmtsauren Salze, $MO.C_{18}H_7O_3$, reagiren neutral, die mit alkalischer Basis sind leicht löslich, die mit alkalischen Erden schwer löslich und die übrigen unlöslich.

Mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure erwärmt, liefert die Zimmtsäure Bittermandelöl, durch welche Reaction diese Säure am leichtesten von der ihr sehr ähnlichen Benzoësäure unterschieden werden kann. In concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure ist, löst sich die Zimmtsäure leicht unter Entwickelung von Wärme auf, und bei dem Erkalten scheidet sich Nitrozimmtsäure, $HO.C_{18}H_6XO_3$, in weissen feinen Krystallen aus. Diese sind sehr schwierig in kochendem Wasser löslich und lösen sich auch in Alkohol viel weniger (in 327 Thln. nämlich) als die ihr sonst ähnliche Nitrobenzoësäure. Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zuletzt in Nitrobenzoësäure übergeführt.

167. Das Zimmtöl enthält einen Körper, der in demselben Verhältniss zu der Zimmtsäure steht, wie das Bittermandelöl zu der Benzoësäure. Man erhält diesen, Cinnamyloxydhydrat, $C_{18}H_8O_2$, genannten Körper durch Vermischen von käuflichem Zimmtöl mit Salpetersäure, womit dasselbe zu einer krystallinischen Masse von salpetersaurem Cinnamyloxydhydrat, $C_{18}H_8O_2 + NO_5 + HO$ erstarrt. Durch Wasser werden die Krystalle zersetzt und das reine Cinnamyloxydhydrat scheidet sich ab. Es ist farblos, unlöslich in Wasser, indem es zu Boden sinkt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0137-2 DFG

und von zimmtartigem Geruch. An der Luft nimmt es allmälig Sauerstoff an und geht in Zimmtsäure über.

Salicylige Säure: $HO.C_{14}H_5O_3$.

168. Diese schwachsaure Verbindung findet sich fertig gebildet in der Natur in den Blüthen der *Spiraea Ulmaria*, woraus sie durch Destillation mit Wasser erhalten wird. Sie ist ferner frei in dem Secret der Larven von *Chrysomela populi* enthalten und lässt sich künstlich darstellen durch Oxydation des Salicins (woher sie ihren Namen hat). Man vermengt 3 Thle. zweifach-chromsaures Kali mit 3 Thln. Salicin und übergiesst das Gemenge in einer Retorte mit 36 Thln. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure, worauf man langsam erhitzt bis die Entwickelung von Kohlensäure vorüber ist, und zuletzt destillirt. In dem Destillat scheidet sich unter einer Wasserschicht die salicylige Säure als ein gelbliches Oel ab, von aromatischem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch. Ihr specif. Gewicht ist 1,173, sie wird bei — 20° fest und siedet bei 182°. In Wasser ist sie nicht bedeutend löslich, sie röthet Lackmustinctur anfangs, bleicht sie aber bald. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze. Nur die Alkalisalze sind leicht löslich, gelb gefärbt und verändern sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch unter Aufnahme von Sauerstoff. Charakteristisch für die Säure ist das Kupferoxydsalz $CuO.C_{14}H_5O_3$, welches sich bei dem Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure in Alkohol und essigsaurem Kupferoxyd nach kurzer Zeit in glänzenden grünen Krystallen abscheidet.

Die salicylige Säure erleidet beim Zusammenkommen mit anderen Stoffen leicht Veränderungen. Durch Sauerstoff wird sie bei Gegenwart von Alkalien leicht in eine schwarze pulverförmige Substanz von sauren Eigenschaften verwandelt, die man Melansäure genannt hat. Durch die Einwirkung von Chlorgas wird sie unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure in chlorsalicylige Säure, $HO.C_{14}H_4ClO_3$, verwandelt. In ähnlicher Weise liefert sie mit Brom die bromsalicylige Säure, und mit Salpetersäure nitrosalicylige Säure, $HO.C_{14}H_4(NO_4)O_3$.

Salicylsäure: $HO.C_{14}H_5O_5$.

169. Die Salicylsäure bildet sich bei dem Erhitzen der salicyligen Säure mit Kalihydrat, wobei Wasserstoff entweicht:

$$HO_1C._4H_5O_3 + HO.KO = KO.C_{14}H_5O_5 + 2H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0138-8 DFG

Statt salicyliger Säure kann man auch unmittelbar Salicin hierbei anwenden. Die Salicylsäure ist ferner in dem ätherischen Oel der *Gaultheria procumbens* enthalten, das unter dem Namen Wintergreen-Oel käuflich ist. Die Salicylsäure krystallisirt in vierseitigen Prismen, schmilzt bei 158° und sublimirt in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in kochendem. Durch die Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure erhält man aus ihr einfach- oder zweifach-substituirte Producte. Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt verhält sich die Säure wie die Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff, insofern unter Bildung von 2 Aeq. Kohlensäure die übrigen Elemente zu einer flüchtigen Verbindung sich vereinigen, nach der Gleichung:

$$C_{14} H_6 O_6 + 2 Ba O = 2 (Ba O . C O_2) + C_{12} H_6 O_2.$$

Das hierbei erhaltene Phenol (auch Carbolsäure genannt), $C_{12} H_6 O_2$, werden wir später (211.) näher kennen lernen.

170. Zwischen den Formeln der salicyligen Säure und der Salicylsäure besteht derselbe Unterschied wie zwischen dem Bittermandelöl und der Benzoësäure (nämlich 2 Aeq. Sauerstoff), und die Entstehung letzterer Säure durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Bittermandelöl wird durch eine analoge Gleichung wie die Bildung der Salicylsäure aus der salicyligen Säure dargestellt. Man hat daher der salicyligen Säure auch den Namen Salicylwasserstoff gegeben, ähnlich wie man das Bittermandelöl Benzoylwasserstoff nannte, und betrachtete beide als zusammengesetzt nach der Formel:

$C_{14} H_5 O_4 + H$ . . Salicylwasserstoff.
$C_{14} H_5 O_2 + H$ . . Benzoylwasserstoff.

Das ungleiche Verhalten beider Stoffe gegen Chlor und die übrigen Salzbilder (wobei aus ersterem Körper eine substituirte Säure, aus letzterem ein mit allen Metalloxyden in Chlormetall und Benzoësäure zerfallender Stoff entsteht) zeigt aber eine wesentliche Verschiedenheit beider Stoffe an, und man betrachtet daher jetzt gewöhnlich die salicylige Säure als die niedere, die Salicylsäure als die höhere Oxydationsstufe des Radicals: Salicyl $= C_{14} H_5 O_2$, nämlich:

salicylige Säure . . $H O + (C_{14} H_5 O_2) + O$,
Salicylsäure . . . $H O + (C_{14} H_5 O_2) + O_3$.

Dies erklärt hinlänglich die Verschiedenheit der salicyligen Säure von der isomeren Benzoësäure, $H O . (C_{14} H_5) . O_3$, und den sonst nicht gewöhnlichen Umstand, dass eine organische Säure mit 5 Aeq. Sauerstoff nur 1 Aeq. Basis neutralisirt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0139-6 DFG

Anisylige Säure und Anisylsäure.

171. Diese beiden der salicyligen Säure und der Salicylsäure homologen Stoffe werden aus dem festen Theil des Anisöls durch Oxydation gewonnen. Ihre Formeln, welche die Beziehungen zu den Verbindungen des Salicyls und unter einander deutlich zeigen, sind:

anisylige Säure . . $HO.(C_{16}H_7O_2)+O$,
Anisylsäure . . . . $HO.(C_{16}H_7O_2)+O_3$.

Die anisylige Säure erhält man beim Erhitzen von Anisöl (besonders des festen Theils desselben) mit verdünnter Salpetersäure, als ein Oel, das mit Wasser gewaschen und destillirt wird. Die stets eingemengte Anisylsäure entfernt man durch verdünnte Kalilauge, worin die anisylige Säure unlöslich ist. Die Bildung der anisyligen Säure durch Oxydation des Anisöls erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{12}O_2+12O=C_{16}H_8O_4+2(C_2O_3.HO)+2HO.$$

Die anisylige Säure geht schon durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leichter durch Salpetersäure in Anisylsäure über, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, bei 175° schmilzt und ohne Zersetzung flüchtig ist.

Durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure etc. erhält man daraus Substitutionsproducte. Die Säure liefert bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat das dem Phenol homologe Anisol, $C_{14}H_8O_2$, eine aromatische, bei 152° siedende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit.

Mehrbasische Säuren.

172. Diese Säuren, welche mit einem Aequivalent mehrere Aequivalente Basis neutralisiren, enthalten alle im wasserfreien Zustande wenigstens 6 Aeq. Sauerstoff, zum Theil aber noch mehr. Sie verlieren grossentheils durch blosses Erhitzen das Hydratwasser und verwandeln sich in wasserfreie Säure (Anhydride). Beim Erhitzen werden sie zum Theil unter Entwickelung von Kohlensäure in neue Säuren (Brenzsäuren oder Pyrosäuren genannt) verwandelt, welche zuweilen einbasisch sind, oder doch gewöhnlich weniger Basis sättigen, als die Säure, aus der sie entstanden sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0140-7 DFG

Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff.

173. Hierzu gehört namentlich die Reihe der homologen Säuren von der Formel*) $2HO.C_{2n}H_{2n-4}O_6$, nämlich:

Bernsteinsäure	$2HO.C_8H_4O_6$,
Brenzweinsäure	$2HO.C_{10}H_6O_6$,
Adipinsäure	$2HO.C_{12}H_8O_6$,
Pimelinsäure	$2HO.C_{14}H_{10}O_6$,
Korksäure	$2HO.C_{16}H_{12}O_6$,
Brenzölsäure	$2HO.C_{20}H_{16}O_6$.

Alle diese Säuren, letztere vielleicht ausgenommen, entstehen gemeinschaftlich bei der Oxydation der Oelsäure und mancher fetten Säuren mit Salpetersäure.

Bernsteinsäure: $2HO.C_8H_4O_6$.

174. Diese Säure findet sich im Bernstein, dem Wermuth und zuweilen im thierischen Körper fertig gebildet; sie entsteht bei der Gährung mancher organischen Säuren, z. B. der Aepfelsäure, sowie bei der Oxydation der fetten Säuren, selbst der Buttersäure.

Man stellt sie entweder durch Erhitzen von Bernstein in eisernen Retorten dar, wobei sie sich verflüchtigt, und durch Abdampfen des Destillats in gelb gefärbten Krystallen erhalten wird, welche durch Behandlung mit Salpetersäure entfärbt werden, oder man gewinnt sie durch Gährung des äpfelsauren Kalkes (179.). Aepfelsaurer Kalk wird mit Wasser und faulem Käse drei Tage lang bei 30 — 40° stehen gelassen, wobei er sich in ein Gemenge von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk verwandelt, welches durch Schwefelsäure in der Wärme zersetzt wird. Die Bernsteinsäure löst sich auf und wird durch Abdampfen in Krystallen gewonnen.

Diese Krystalle sind farblose, rechtwinklige Prismen, in 25 Thln. kaltem und 3 Thln. kochendem Wasser löslich. Sie sublimiren beim Erhitzen auf 120 — 130° unter Verlust von Wasser und gehen bei wiederholter Destillation vollständig in wasserfreie Bernsteinsäure $C_8H_4O_6$ über.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 180° und siedet bei 235°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250°.

Die Bernsteinsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von

---

*) Die Oxalsäure, als zweibasische Säure betrachtet, gehört derselben Reihe an; sie ist nämlich alsdann $2HO.C_4O_6$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0141-3 DFG

Salzen: neutrale, $MO.C_4H_2O_3$, und zweifachsaure Salze, $MO.HO.C_8H_4O_6$. Die Salze der fixen Alkalien lösen sich leicht in Wasser, die der Erdalkalien sind schwer löslich.

Brenzweinsäure: $2HO.C_{10}H_6O_6$.

175. Diese Säure bildet sich bei der Oxydation der Fettsäure (Brenzölsäure) mit Salpetersäure, sowie bei der trocknen Destillation der Weinsäure und des Weinsteins.

Man erhitzt am besten ein Gemenge von Weinstein und Bimsstein allmälig in einer Retorte und vermischt das Destillat mit Wasser, worin die Brenzweinsäure sich löst und durch Abdampfen krystallisirt erhalten wird.

Die Säure krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, sie schmilzt bei 100° und siedet bei 190°.

Destillirt man die Säure mit glasiger Phosphorsäure, so verliert sie ihr Hydratwasser, und die wasserfreie Brenzweinsäure destillirt als ein farbloses schweres Oel über. Sie kocht bei 230° ohne Zersetzung. In Wasser ist sie kaum löslich, leicht aber in Weingeist, sie reagirt nicht sauer, verwandelt sich aber bei längerer Berührung mit Wasser wieder in gewöhnliche Brenzweinsäure. Die Brenzweinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, die in Wasser grösstentheils löslich sind.

Korksäure: $2HO.C_{16}H_{12}O_6$.

176. Die Korksäure entsteht bei der Behandlung des Korkes mit Salpetersäure, sowie auch gemengt mit anderen Säuren derselben Reihe, bei der Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene fette Säuren, z. B. Margarinsäure, Stearinsäure, oder Oelsäuren.

Die Korksäure scheidet sich als die schwerlöslichste dieser Säuren zuerst in Krystallkörnern aus, welche getrocknet ein weisses erdiges Ansehen haben. Sie schmilzt bei 125° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem, und löst sich auch in Alkohol und Aether auf.

Von ihren Salzen kennt man nur eine Reihe, nämlich die neutralen Salze.

Fettsäure (Brenzölsäure): $2HO.C_{20}H_{16}O_6$.

177. Die Fettsäure entsteht neben Capron- und Caprylsäure bei der trocknen Destillation der Oelsäure. Das Destillat wird mit Wasser gekocht, worin sich die Fettsäure löst, und bei dem Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen abscheidet. Beim

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0142-9 DFG

Erwärmen schmilzt sie bei 127° und in höherer Temperatur sublimirt sie unzersetzt. Die Säure löst sich sehr leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Man kennt nur eine Reihe von Salzen derselben, nämlich neutrale Salze, $2MO.C_{20}H_{16}O_6$. Die der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer löslich oder unlöslich.

Honigsteinsäure: $2HO.C_8O_6$.

178. Die Honigsteinsäure, auch Mellithsäure genannt, welche von den meisten organischen Säuren dadurch unterschieden ist, dass sie keinen Wasserstoff enthält, ausser in dem Hydratwasser, findet sich in einem seltenen Mineral, dem Honigstein, in gewissen Braunkohlenlagern. Der Honigstein ist honigsteinsaure Alauerde; man zersetzt denselben mit kohlensaurem Ammoniak und dampft das gebildete honigsteinsaure Ammoniak unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak zur Krystallisation ein. Zuletzt fällt man durch salpetersaures Silberoxyd, und zersetzt das gebildete Silbersalz mit Salzsäure.

Die Honigsteinsäure krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die in der Wärme schmelzen, in Wasser ist sie sehr leicht löslich. Sie wird weder von kochender Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen.

Mit den Basen bildet sie neutrale und saure Salze.

Säuren mit 8 Aeq. Sauerstoff.

Aepfelsäure: $2HO.C_8H_4O_8$.

179. Die Aepfelsäure kommt in vielen Pflanzen, namentlich in den sauren Aepfeln, den Stachelbeeren, den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und anderen sauren Früchten vor. Künstlich hat man sie aus Asparagin dargestellt.

Man gewinnt sie am besten aus dem Vogelbeersaft, den man mit Kalkmilch nahezu sättigt, doch so, dass er noch schwachsauer reagirt, worauf bei fortgesetztem Kochen der neutrale äpfelsaure Kalk als ein körniges Pulver sich absetzt. Das Kalksalz trägt man hierauf in verdünnte warme Salpetersäure, und erhält bei dem Erkalten sauren äpfelsauren Kalk in grossen Krystallen, welche wieder gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt werden. Das äpfelsaure Bleioxyd wird endlich durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Wasser gelöste Aepfelsäure durch Abdampfen erhalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0143-4 DFG

Die Aepfelsäure krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen; sie schmilzt bei 83° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Sie zerfliesst an feuchter Luft und löst sich auch sehr leicht in Alkohol auf.

Mit den Basen bildet sie mehrere Reihen von Salzen, besonders leicht aber neutrale Salze, $2\,MO\,.\,C_8\,H_4\,O_8$, und zweifachsaure Salze, $MO\,.\,HO\,.\,C_8\,H_4\,O_8$, worin nur 1 Aeq. Wasser durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten ist. Kalkwasser und Chlorcalcium fällen die Aepfelsäure nicht, ausser auf Zusatz von Alkohol. Das äpfelsaure Bleioxyd fällt durch doppelte Zersetzung als eine weisse käsige Masse nieder, welche beim Stehen in der Flüssigkeit sich in Krystallnadeln verwandelt; in Wasser gekocht löst sich ein Theil auf, während der übrige Theil schmilzt.

In Berührung mit faulenden Körpern erleidet die Aepfelsäure in ihren Salzen eine Gährung, wobei neben Bernsteinsäure Essigsäure, Buttersäure und Kohlensäure entstehen.

Die Zersetzung kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$6\,(C_8\,H_6\,O_{10})$$
$$= 2\,(C_8\,H_6\,O_8) + C_8\,H_8\,O_4 + 3\,(C_4\,H_4\,O_4) + 12\,CO_2 + 4\,HO.$$

180. Erhitzt man die freie Aepfelsäure über 150°, so verwandelt sie sich unter Verlust von Wasser in Fumarsäure, welche später in Folge einer isomeren Umwandlung in Maleïnsäure übergeht.

Die Fumarsäure, $2\,HO\,.\,C_8\,H_2\,O_6$, findet sich in manchen Pflanzen, wie z. B. in *Fumaria officinalis*, in dem isländischen Moos, sowie in *Glaucium luteum*. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen glimmerähnlichen Schuppen und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr schwer in kaltem Wasser. Erhitzt man sie auf 200°, so verflüchtigt sie sich, ohne zuvor zu schmelzen, verwandelt sich aber dabei in die isomere Maleïnsäure, $2\,HO\,.\,C_8\,H_2\,O_6$, welche in farblosen Säulen krystallisirt, bei 130° schmilzt und in höherer Temperatur (bei 160°) unter Entwickelung von Wasser sich in Maleïnsäureanhydrid, $C_8\,H_2\,O_6$, verwandelt, das bei 176° überdestillirt. Die Maleïnsäure ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen Blättchen. In Alkohol und Aether ist sie auch löslich. Wird sie längere Zeit auf der Temperatur von 130° erhalten, so verwandelt sie sich in eine krystallinische Masse von Fumarsäure. In dieser Weise lassen sich diese isomeren Säuren abwechselnd in einander überführen. Eine dritte beiden isomere Säure, die Aconitsäure, lässt sich dagegen nicht in diese Säuren verwandeln.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0144-0 DFG

181. Die Aepfelsäure, welche sich in den sauren Früchten findet, wirkt circularpolarisirend, die Maleïnsäure und Fumarsäure besitzen diese Eigenschaft nicht mehr, es giebt aber auch eine optisch unwirksame Aepfelsäure, welche in allen übrigen Eigenschaften mit der gewöhnlichen Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt. Diese Säure erhält man, wie wir später sehen werden, aus optisch unwirksamem Asparagin.

Säuren mit 10 Aeq. Sauerstoff.

Weinsäure: $2HO.C_8H_4O_{10}$.

182. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich aber in den Trauben vor. Man stellt sie aus dem Weinstein dar, welcher sich bei dem Lagern junger Weine als eine dicke Kruste an die Fässer absetzt. Der Weinstein besteht hauptsächlich aus zweifach weinsaurem Kali und weinsaurem Kalk, welche in dem Rebensafte gelöst waren, in der, nach der Gährung, alkoholhaltigen Flüssigkeit aber nicht mehr löslich sind und sich allmälig abscheiden. Der Weinstein wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, und heisst hierauf Weinsteinrahm. Dieser wird mit kohlensaurem Kalk gekocht, wobei weinsaurer Kalk niederfällt und einfach-weinsaures Kali gelöst bleibt, welches man durch Zusatz von Chlorcalcium gleichfalls in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Der weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure zerlegt, und die gelöste Weinsäure durch Eindampfen und Erkalten der Lösung in Krystallen erhalten.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, schief vierseitigen Prismen, schmeckt sauer und etwas bitter, und ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich.

Die in Wasser gelöste Säure bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts.

183. Die Weinsäure erleidet in der Wärme einige merkwürdige Veränderungen. Auf 170° erhitzt schmilzt sie und verwandelt sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in Metaweinsäure, welche für sich und in ihren Salzen der Weinsäure isomer ist und eine durchsichtige, glasartige Masse bildet. Erhitzt man die geschmolzene Weinsäure auf etwa 180°, so verliert sie Wasser; ersetzt man dieses von Zeit zu Zeit, so verwandelt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0145-6

sie sich in eine andere Säure, welche der Weinsäure isomer ist, aber nur halb so viel Basis neutralisirt, wie diese. Diese Säure hat man Tartrilsäure genannt. Sie krystallisirt nicht, so wenig wie ihre Salze. Erhitzt man die Weinsäure auf 180° und erhält sie längere Zeit bei dieser Temperatur, so verliert sie 2 Aeq. Wasser und verwandelt sich in eine neue Säure, Tartrelsäure genannt, von der Formel: $HO.C_8H_3O_9$, welche zerfliesslich ist, und mit 1 Aeq. Basis unkrystallisirbare Salze bildet. Erhitzt man dagegen die Weinsäure bis sie sich aufbläht, und erhält sie hierauf längere Zeit bei einer Temperatur von 180°, so erhält man wasserfreie Weinsäure oder Weinsäurehydrid, $C_8H_4O_{10}$, als ein weisses Pulver, das in kaltem Wasser sich nicht löst.

Beim Kochen mit Wasser oder leichter noch beim Erwärmen mit Kalilauge werden alle vorhergehenden Säuren wieder in gewöhnliche Weinsäure zurückverwandelt.

184. Die Weinsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale oder einfach-saure Salze, $2MO.C_8H_4O_{10}$, und zweifach-saure Salze, $MO.HO.C_8H_4O_{10}$, welche zum Theil eine bedeutende Anwendung in den Gewerben gefunden haben.

185. Neutrales weinsaures Kali, $2KO.C_8H_4O_{10} + HO$, krystallisirt in wasserhellen Säulen des zwei- und eingliederigen Systems, die hemiedrisch ausgebildet, in Wasser sehr leicht, schwierig in Weingeist löslich sind. Alle Säuren scheiden aus der concentrirten Lösung des Salzes saures weinsaures Kali ab, weshalb man das Salz zweckmässig zur Entsäurung der Weine anwendet.

186. Das zweifach-weinsaure Kali, $KO.HO.C_8H_4O_{10}$, das man Weinstein nennt, wird, wie oben (182.) erwähnt, rein erhalten. Es bedarf 240 Thle. kaltes Wasser, aber nur 14 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Beim Glühen liefert es eine kohlige Masse, aus der man mit Wasser reines kohlensaures Kali ausziehen kann.

Mit Natron bildet die Weinsäure gleichfalls ein neutrales und ein saures Salz, letzteres ist in Wasser viel leichter löslich als der Weinstein, weshalb man die Weinsäure als ein Mittel zur Unterscheidung von Kali und Natron anwenden kann.

187. Weinsaures Natron-Kali, $KO.NaO.C_8H_4O_{10} + 8HO$, auch Seignettesalz genannt, wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Natron erhalten, und bildet grosse wasserhelle Säulen, die hemiedrisch ausgebildet sind. In Wasser sind sie leicht löslich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0146-2 DFG

188. Weinsaurer Kalk, $2CaO.C_8H_4O_{10}+8HO$. Die Weinsäure giebt mit Kalkwasser einen weissen, flockigen Niederschlag, der schnell krystallinisch wird und sich in kaltem Wasser fast gar nicht löst.

In Säuren löst sich der weinsaure Kalk leicht auf und wird durch Neutralisation mit Ammoniak nicht wieder gefällt, weil derselbe in Ammoniaksalzen löslich ist. Nach längerem Stehen scheiden sich indessen Krystalle von weinsaurem Kalk aus, wenn die Lösung einigermaassen concentrirt war. Auch in kalter Kalilauge löst sich der weinsaure Kalk auf und scheidet sich beim Kochen als eine gallertartige Masse aus. Das Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für die Weinsäure und dient zur Unterscheidung derselben von anderen organischen Säuren.

189. Weinsaures Antimonoxyd-Kali: $KO.SbO_3.C_8H_4O_{10}+HO$. Dieses gewöhnlich Brechweinstein genannte Salz wird durch Kochen des gereinigten Weinsteins mit Antimonoxyd dargestellt, und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden, rhombischen Octaëdern aus, welche sich in 14 Thln. kaltem Wasser lösen. Der Brechweinstein wirkt schon in geringeren Gaben brechenerregend, in grösseren giftig. Bei 100° verlieren die Krystalle 1 Aeq. Wasser, bei 200° aber noch weitere 2 Aeq., wodurch die Weinsäure in Tartrelsäure übergeführt wird. Bei dem Auflösen in Wasser verwandelt sich die Tartrelsäure nach 24 Stunden wieder in Weinsäure zurück.

Traubensäure: $2HO.C_8H_4O_{10}$.

190. Die der Weinsäure isomere und in vielen Beziehungen ihr so ähnliche Traubensäure wurde bis jetzt nur selten aus manchen Sorten rohen Weinsteins (besonders italienischem) gewonnen. Die Traubensäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in wasserhellen, schiefen, rhombischen Säulen, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten; sie ist in kaltem Wasser weit schwieriger löslich als die Weinsäure, ihre wässerige Lösung ist optisch unwirksam. Sie erleidet beim Erhitzen ähnliche Veränderungen wie die Weinsäure.

Die Traubensäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, welche denen der Weinsäure vollkommen entsprechen, sie sind aber nie hemiedrisch ausgebildet, wie letztere. Charakteristisch für die Traubensäure ist die Eigenschaft derselben, mit Kalk ein in Wasser und in Ammoniaksalzen fast unlösliches Salz zu bilden. So fällt Traubensäure die Gypslösung, der Nieder-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0147-8 DFG

schlag löst sich zwar in Salzsäure auf, wird aber daraus durch Ammoniak wieder gefällt.

191. Neutralisirt man saures traubensaures Natron mit kohlensaurem Ammoniak, so krystallisiren bei dem Erkalten grosse, hemiedrisch ausgebildete Krystalle. Ein Theil derselben besitzt genau die Form des Seignettesalzes (187.), andere sind ihnen zwar ähnlich, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass bei ihnen andere hemiedrische Flächen ausgebildet sind, so dass die einen Krystalle genau die Form des Spiegelbildes der anderen Krystalle sind. Sammelt man die einen Krystalle getrennt von den anderen, so findet man, dass die Säure derjenigen Krystalle, welche mit dem Seignettesalz vollkommen übereinstimmen, die gewöhnliche Weinsäure ist, und dass ihre Lösung die Polarisationsebene nach rechts dreht; die anderen Krystalle des Natronammoniakdoppelsalzes bewirken dagegen eine eben so grosse Drehung der Polarisationsebene nach links. Die darin enthaltene Säure, welche wir Antiweinsäure nennen, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure und die Traubensäure, und zeigt überhaupt für sich und in ihren Salzen in Bezug auf Zusammensetzung, specif. Gewicht, Löslichkeit und chemische Reaction nicht den geringsten Unterschied von der Weinsäure und ihren Salzen. Die einzigen Unterschiede, welche Weinsäure und Antiweinsäure und die entsprechenden Salze zeigen, sind folgende:

Beide krystallisiren in denselben Formen mit hemiedrisch ausgebildeten Endflächen und zwar so, dass gerade diejenigen Flächen der vollständigen Formen an der Weinsäure fehlen, welche an der Antiweinsäure ausgebildet sind, und umgekehrt, so dass beide Krystalle ihr gegenseitiges Spiegelbild sind. Die in Wasser gelöste Antiweinsäure dreht die Polarisationsebene eben so stark nach der Linken, wie die Weinsäure unter denselben Verhältnissen nach der Rechten. Bringt man Weinsäure und Antiweinsäure, oder ihre Salze, in wässeriger Lösung zusammen, so vereinigen sie sich wieder zu Traubensäure, und bei dem Abdampfen erhält man meistens Krystalle von traubensauren Salzen; nur das Natronammoniakdoppelsalz und das Natronkalidoppelsalz scheiden sich bei der Krystallisation in zweierlei Salze, nämlich in die der Weinsäure und Antiweinsäure.

Milchsäurereihe.

192. Durch die allgemeine Formel $2\,HO\,.\,C_{2n}H_{2n-2}O_{10}$ ist eine Reihe homologer Säuren ausgedrückt, welche einander

in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind. Man kennt nur wenige Glieder derselben, nämlich:

Glycolsäure . . . $2\,HO\,.\,C_6H_6O_{10}$,
Milchsäure . . . $2\,HO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$,
Leucinsäure . . . $2\,HO\,.\,C_{24}H_{22}O_{10}$.

Wir werden hier nur die Milchsäure näher beschreiben.

Milchsäure: $2\,HO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$.

193. Die Milchsäure findet sich in der Flüssigkeit der thierischen Muskeln, im Magensaft, in der sauren Milch. Sie entsteht bei der Gährung des Zuckers unter gewissen Umständen und ist daher in vielen gegohrenen sauren Flüssigkeiten enthalten, z. B. im Sauerkraut, sauren Gurken u. s. w. Man hat sie auch künstlich aus dem Alanin, $C_6H_7NO_4$, durch Behandlung mit salpeteriger Säure dargestellt:

$$2\,(C_6H_7NO_4) + 2\,NO_3 = C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,N + 2\,HO.$$

In reichlicher Menge lässt sich die Milchsäure aus Zucker darstellen, indem man denselben mit faulem Käse, geschlemmter Kreide und Wasser bei 30 — 25° einige Tage stehen lässt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einer festen Masse von milchsaurem Kalk, den man auspresst, aus kochendem Wasser umkrystallisirt und zuletzt durch Schwefelsäure zerlegt. Die freie Milchsäure sättigt man mit Zinkoxyd und erhält hierdurch schwer lösliches milchsaures Zinkoxyd, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff freie Milchsäure liefert. Die in Wasser gelöste Milchsäure wird durch Abdampfen erhalten.

Die Milchsäure ist eine farblose syrupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmack; specif. Gewicht = 1,215. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss auf. Bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösung verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, aber das Meiste bleibt zurück, und verwandelt sich bei 130°, unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, in Milchsäureanhydrid, welches beim Erkalten zu einer festen gelblichen Masse gesteht, die schon unter 100° schmilzt.

194. Das Milchsäureanhydrid, $C_{12}H_{10}O_{10}$, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung röthet die Lackmustinctur nicht. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandelt sich dasselbe unter Aufnahme von Wasser in Milchsäure. Das Milchsäureanhydrid zersetzt sich bei 260° in Lactid, $C_{12}H_8O_8$, indem 2 weitere Aeq. Wasser austreten.

Das Lactid krystallisirt in glänzend weissen rhombischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0149-2 DFG

Tafeln. Auch das Lactid geht bei längerer Berührung mit Wasser wieder in Milchsäure über. Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Lactid in Aldehyd und Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_8 = 2(C_4H_4O_2) + 4CO.$$

195. Die Milchsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale Salze, $2MO.C_{12}H_{10}O_{10}$, und zweifachsaure Salze, $MO.HO.C_{12}H_{10}O_{10}$. Man kennt ausserdem einige basische Salze.

Milchsaurer Kalk: $2CaO.C_{12}H_{10}O_{10} + 10HO$. Dieses Salz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in harten Körnern, welche aus concentrisch gruppirten kleinen Nadeln gebildet sind. In kaltem Wasser und Weingeist ist es schwer löslich, in kochendem Wasser und Weingeist löst es sich in jedem Verhältniss.

Saurer milchsaurer Kalk, $CaO.HO.C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$, wird durch Eindampfen von neutralem milchsaurem Kalk mit überschüssiger Milchsäure in concentrisch faserigen Krystallen erhalten.

Milchsaures Zinkoxyd: $2ZnO.C_{12}H_{10}O_{10} + 6HO$. Dieses schwerlösliche Salz krystallisirt aus den warmen Lösungen leicht beim Erkalten in vierseitigen schief abgestumpften Prismen. In Alkohol ist es selbst in der Kochhitze fast unlöslich.

196. Die aus der Fleischflüssigkeit dargestellte, in ihrer Zusammensetzung mit der Milchsäure übereinstimmende und in ihren Eigenschaften ihr sehr ähnliche Säure zeigt einige Verschiedenheiten von der gewöhnlichen Milchsäure, welche wir nun näher anführen wollen.

Der fleischmilchsaure Kalk ist dem gewöhnlich milchsauren Kalk im Ansehen gleich, enthält aber nur 8 Aeq. Krystallwasser. In Wasser löst er sich schwieriger als der gewöhnlich milchsaure Kalk.

Das fleischmilchsaure Zinkoxyd enthält nur 4 Aeq. Krystallwasser und ist in Wasser, sowie auch in Alkohol weit leichter löslich, als das gewöhnlich milchsaure Zinkoxyd.

197. Die Milchsäure und ihre Salze liefern unter vielen Umständen, z. B. bei der trocknen Destillation oder durch Oxydationsmittel, Aldehyd und Kohlensäure oder Kohlenoxyd, weshalb man die Milchsäure als eine gepaarte Verbindung von Aldehyd mit Ameisensäure betrachtet hat:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_2H_2O_4 + C_4H_4O_2).$$

In Berührung mit faulen Körpern verwandeln sich die milchsauren Salze bei einer Temperatur von 30—35° unter Entwicke-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0150-3 DFG

lung von Kohlensäure und Wasserstoffgas in Buttersäure nach der Gleichung:

$$2\,CaO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10} + HO = CaO\,.\,C_8H_7O_3 + CaO\,.\,CO_2 + 4\,H + 3\,CO_2.$$

Chinasäure: $2\,HO\,.\,C_{14}H_{10}O_{10}$.

198. Die Chinasäure wurde bis jetzt nur in der Chinarinde gefunden, in welcher sie an organische Basen und an Kalk gebunden vorkommt. Um die Chinasäure darzustellen, zieht man die Rinde mit Wasser aus, fällt die organischen Basen mit etwas Kalk, hierauf durch mehr Kalkhydrat, andere Stoffe, während der chinasaure Kalk in Lösung bleibt und durch Abdampfen krystallisirt gewonnen wird. Den chinasauren Kalk löst man wieder in Wasser auf und fällt daraus durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd ein schwerlösliches chinasaures Bleioxyd, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die reine Chinasäure liefert.

Die Chinasäure krystallisirt in schiefen, rhombischen Prismen, die der Weinsäure ähnlich sehen; sie schmilzt bei 155° und erstarrt beim Erkalten amorph. In höherer Temperatur wird sie zersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Die chinasauren Salze sind in Wasser grösstentheils löslich; am leichtesten erhält man die neutralen Salze, doch existiren auch zweifach-saure Salze.

199. Behandelt man Chinasäure oder ihre Salze mit Schwefelsäure und Braunstein, so destillirt ein flüchtiger, bei dem Erkalten in schön gelben Blättchen krystallisirender Körper, welcher Chinon genannt wird.

Das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, bildet die Grundlage einer Reihe von Stoffen, welche theils durch Substitution, theils durch Aufnahme von Wasserstoff oder anderer Elemente aus demselben sich darstellen lassen. Das Chinon schmilzt beim Erwärmen schon unter 100° und sublimirt leicht. Es hat einen eigenthümlichen, jodartigen Geruch, löst sich in heissem Wasser mit dunkler Farbe, sowie auch in Alkohol und in Aether. Durch Behandlung mit Chlor erhält man daraus gechlorte Substitutionsproducte, deren letztes, das Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, auch aus Indigo und den Salicylverbindungen durch Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten wird. Das Chloranil krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0151-8 DFG

Behandelt man Chinon mit Reductionsmitteln bei Gegenwart von Wasser, so nimmt es 2 Aeq. Wasserstoff auf und verwandelt sich in farbloses Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$. Am besten leitet man in eine warme Chinonlösung schweflige Säure, bis die Lösung entfärbt ist, und erhält durch Verdunsten derselben das Hydrochinon in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, die in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, leicht löslich sind und einen süsslichen Geschmack besitzen. Seine Bildung erklärt die Gleichung:

$$C_{12}H_4O_4 + 2\,HO + 2\,SO_2 = C_{12}H_6O_4 + 2\,SO_3.$$

Durch Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure u. s. w., wird dem Hydrochinon 1 Aeq. Wasserstoff entzogen, wodurch es in grünes Hydrochinon, $C_{24}H_{10}O_8$, übergeht, welches in grün glänzenden Krystallen, ähnlich wie Kolibrifedern, erhalten wird. Es löst sich in warmem Wasser leicht, schwierig in kaltem; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das grüne Hydrochinon bildet sich auch, so oft Chinon und farbloses Hydrochinon zu gleichen Aequivalenten in Lösung vermischt werden, sowie es auch beim Kochen in Wasser in diese Bestandtheile wieder zerfällt.

Chinon und Hydrochinon geben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, ersteres braunes Sulfohydrochinon, $C_{12}H_6S_2O_4$, letzteres gelbes Sulfohydrochinon, $C_{12}H_6SO_4$.

Aehnlich wie das Chinon verhalten sich die gechlorten Substitutionsproducte desselben, auch sie nehmen 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff auf und geben gechlorte Hydrochinone.

Säuren mit 11 Aeq. Sauerstoff.

Citronensäure: $3\,HO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$.

200. Die Citronensäure findet sich im freien Zustande in den Citronen und einigen anderen sauren Früchten, z. B. den Stachelbeeren, Johannisbeeren, den Vogelbeeren, und mit Metalloxyden vereinigt in den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Krappwurzeln und einigen anderen Wurzeln. Sie wird im Grossen aus den Citronen dargestellt, indem man ihren Saft mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und den niederfallenden citronensauren Kalk durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Man filtrirt nun von dem schwefelsauren Kalk ab und dampft die Lösung ein, worauf bei dem Erkalten die Citronensäure in grossen was-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0152-4 DFG

serhellen Säulen krystallisirt. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Krystallwasser. Sie verwittern an der Luft und verlieren bei 100° sämmtliches Krystallwasser.

Die Citronensäure löst sich sehr leicht in Wasser auf, sowie auch in Weingeist, aber nicht in Aether.

201. Die Citronensäure liefert mit den Basen drei Reihen von Salzen, in welchen entweder 1, 2 oder 3 Aeq. ihres Hydratwassers durch eine äquivalente Menge von Metalloxyden ersetzt sind. Von den neutralen Salzen (welche 3 Aeq. Metalloxyde enthalten) sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich. Von den übrigen sowohl die zweifach-, wie die dreifach-sauren.

Das neutrale citronensaure Kali, $3KO . C_{12}H_5O_{11} + 2HO$, wird durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kali beim freiwilligen Verdunsten in wasserhellen Nadeln erhalten, die an der Luft zerfliessen, in Alkohol aber unlöslich sind. Setzt man zu diesem Salz doppelt so viel Säure, als es enthält, und verdunstet bei 40°, so krystallisirt ein saures Salz, $KO . 2HO . C_{12}H_5O_{11} + 4HO$, in grossen durchsichtigen Säulen, die in kochendem Weingeist löslich sind. Neutralisirt man dagegen 2 Thle. Citronensäure mit kohlensaurem Kali und setzt hierauf 1 Thl. Citronensäure zu, so bleibt beim Verdunsten eine amorphe Masse des Salzes: $2KO . HO . C_{12}H_5O_{11}$.

Sättigt man eine Auflösung von Citronensäure mit Kalkmilch, so scheidet sich aus concentrirten Lösungen neutraler citronensaurer Kalk, $3CaO . C_{12}H_5O_{11} + 4HO$, als ein feines Krystallpulver aus. In verdünnteren Lösungen aber findet der Niederschlag erst beim Kochen statt. In der Kälte löst sich dann der Niederschlag wieder auf. Der citronensaure Kalk löst sich in Salzsäure und Essigsäure auf und wird durch Ammoniak in der Kälte nicht wieder gefällt.

Das citronensaure Silberoxyd, $3AgO . C_{12}H_5O_{11}$, fällt als ein weisser flockiger Niederschlag, der in dem Lichte sich leicht schwärzt; im kochenden Wasser löst er sich und krystallisirt bei dem Erkalten.

202. Schmilzt man Citronensäure mit Kalihydrat, so zerfällt sie in Oxalsäure und Essigsäure, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_{14} + 4KO = 2KO . C_4O_6 + 2(KO . C_4H_3O_3) + 2HO.$$

In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sich die Säure unter Schimmelbildung. Bei dem Erhitzen schmilzt die Citronensäure bei 150°, beim stärkeren Erhitzen bläht sie sich auf, entwickelt zuerst Wasser, Aceton und Kohlenoxydgas, während in der Retorte Aconitsäure bleibt, welche zuletzt eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0153-0 DFG

weitere Zersetzung erleidet und in Citrakonsäure und Itakonsäure verwandelt wird.

203. Aconitsäure, $2HO.C_{12}H_4O_{10}$. Diese Säure kommt in verschiedenen Aconitumarten, sowie in *Equisetum fluviatile* fertig gebildet vor, und entsteht aus der Citronensäure, wie erwähnt, unter Austreten der Elemente von 2 Aeq. Wasser. Man stellt sie aus der Citronensäure am einfachsten dar, indem man sie vorsichtig erhitzt, bis ölartige Streifen in dem Retortenhals erscheinen, worauf man den Rückstand in Wasser löst, eindampft und durch Aether die Aconitsäure auszieht. Die Säure krystallisirt in weissen warzenförmigen Krystallen, die geruchlos und von angenehm saurem Geschmack sind. Die Säure löst sich leicht in Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 140° und zersetzt sich bei 160° in Kohlensäure, Itakonsäure und Citrakonsäure, welche überdestilliren und bei dem Erkalten erstarren.

Die aconitsauren Salze sind in Wasser meistens löslich, die neutralen, von der Formel $2MO.C_{12}H_4O_{10}$, krystallisiren selten, während die sauren Salze öfters in Krystallen erhalten werden.

204. Citrakonsäure: $2HO.C_{10}H_4O_6$. Man stellt diese Säure am einfachsten unmittelbar aus der Citronensäure dar, indem man diese in einer Retorte stark erhitzt und das ölige Destillat nochmals rectificirt. Beim Stehen an der Luft krystallisirt die Citrakonsäure in farblosen vierseitigen Säulen. Die Säure schmilzt bei 80° und löst sich in Wasser sehr leicht auf. Erhitzt man sie in einer Retorte über ihren Schmelzpunkt, so destillirt zuerst Wasser und hierauf wasserfreie Citrakonsäure (Citrakonanhydrid), ohne Rückstand zu lassen, über, welche nach einiger Zeit sich wieder zu krystallinischem Citrakonsäurehydrat vereinigen. Die Citrakonsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale Salze, $2MO.C_{10}H_4O_6$, und saure Salze, $MO.HO.C_{10}H_4O_6$.

Die Entstehung der Citrakonsäure aus der Aconitsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{12}H_6O_8 + 2CO_2.$$

205. Itakonsäure: $2HO.C_{10}H_4O_6$. Diese der Citrakonsäure isomere Säure erhält man gleichzeitig mit letzterer Säure bei der trocknen Destillation der Citronensäure, wobei sie durch Wasser, worin sie schwerer löslich ist, von der beigemengten Citrakonsäure getrennt werden kann. Erhält man die Citrakonsäure längere Zeit bei 100°, so verwandelt sie sich in Itakonsäure. Die Itakonsäure krystallisirt in farblosen Rhombenoctaëdern, sie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0154-6 DFG

schmilzt bei dem Erhitzen bei 161° und wird in höherer Temperatur in wasserfreie Citrakonsäure und in Wasser zersetzt, welche beide überdestilliren.

Auch sie bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, nämlich neutrale und saure.

206. Mesaconsäure, $2HO.C_{10}H_4O_6$. Diese dritte, den beiden vorhergehenden isomere Säure entsteht aus der Citrakonsäure bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Theil derselben eine Zersetzung erleidet, während der Rest sich in die isomere Mesaconsäure verwandelt.

Die Mesaconsäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, bei 208° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Mit den Basen bildet auch sie neutrale und zweifach-saure Salze.

Durch ihren Schmelzpunkt, ihr Verhalten bei der Destillation, sowie ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, zeigen sich die drei letzten Säuren wesentlich von einander verschieden. Ihre nähere Constitution ist noch unbekannt, weshalb man die Ursache der Verschiedenheit derselben nicht kennt.

Mekonsäure: $3HO.C_{14}HO_{11}$.

207. Die Mekonsäure wurde nur in dem Opium gefunden und lässt sich mit Wasser daraus ausziehen. Man neutralisirt die Lösung mit gepulvertem Marmor und fällt durch Chlorcalcium mekonsauren Kalk aus, den man, in warmem Wasser vertheilt, durch Salzsäure zersetzt, worauf bei dem Erkalten die Mekonsäure, aber noch kalkhaltig, anschiesst. Sie muss daher nochmals mit Salzsäure behandelt werden, wodurch ihr der Kalkgehalt vollständig entzogen wird.

Die Mekonsäure krystallisirt in weissen glimmerartigen Schuppen, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, die bei 100° entweichen. Die Säure löst sich leicht in kochendem Wasser, aber schwierig in kaltem. In Alkohol und in Aether ist sie auch löslich.

Mit den Basen bildet sie verschiedene Salze, welche meist 1 oder 2 Aeq. Metalloxyde enthalten. Mit Silberoxyd bildet sie ein gelbes Salz, $3AgO.C_{14}HO_{11}$, sowie ein weisses, $2AgO.HO.C_{14}HO_{11}$. Die Mekonsäure ist ausgezeichnet durch die blutrothe Färbung, welche sie mit Eisenoxydlösung hervorbringt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0155-2 DFG

Diese Reaction gleicht derjenigen der Schwefelcyanmetalle, doch wird die Färbung nicht durch Goldchlorid zerstört, wie die des Schwefelcyaneisens.

208. Die Mekonsäure verwandelt sich schon beim Kochen mit Wasser, leichter mit verdünnter Salzsäure, unter Entwickelung von Kohlensäure in Komensäure, $C_{12}H_4O_{10}$, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_4O_{14} = C_{12}H_4O_{10} + 2\,CO_2.$$

Dieselbe Zersetzung findet auch beim Erhitzen der trocknen Mekonsäure auf 200° statt. Erhitzt man die zuerst gebildete Komensäure stärker, so wird auch diese zerstört, und unter Entwickelung von Kohlensäure sublimirt Brenzkomensäure, $C_{10}H_4O_6$. Beide Säuren haben noch die Eigenschaft, Eisenoxydsalze roth zu färben.

Die Komensäure, $2\,HO.C_{12}H_2O_8$, krystallisirt in farblosen harten Körnern, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze.

Die Brenzkomensäure, $HO.C_{10}H_3O_5$, krystallisirt in wasserhellen langen Nadeln, welche bei 120° schmelzen, aber schon bei 100° sich allmälig sublimiren lassen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und in Alkohol auf und reagirt schwach sauer. Man kann sie in kaustischem Kali auflösen und erhält bei dem Erkalten wieder unverbundene Säure. Bei der Behandlung mit Brom liefert die Säure ein bromhaltiges Substitutionsproduct, $HO.C_{10}H_2BrO_5$.

Säuren mit 14 Aeq. Sauerstoff.

Zuckersäure: $2\,HO.C_{12}H_8O_{14}$.

209. Die Zuckersäure bildet sich bei dem Erhitzen von Zucker, Stärkmehl und ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure bei wenig heftiger Einwirkung. Um sie darzustellen, erhitzt man 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure, bis die erste heftige Einwirkung stattgefunden hat, worauf man die Lösung bei einer Temperatur von 50° längere Zeit erhält. Man verdünnt zuletzt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Kali und übersättigt mit Essigsäure, worauf nach einigen Tagen saures zuckersaures Kali in harten Krystallen anschiesst. Man neutralisirt dieses

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0156-8 DFG

mit Kali, fällt mit schwefelsaurem Kadmiumoxyd und zersetzt das niederfallende zuckersaure Kadmiumoxyd mit Schwefelwasserstoff, worauf man die Säure durch Eindampfen gewinnt. Die Zuckersäure hinterbleibt hierbei als eine gummiartige, spröde Masse, die schon bei 106° sich färbt und in höherer Temperatur vollständig zersetzt wird. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und zerfliesst schon an feuchter Luft; in Weingeist ist sie auch leicht löslich, schwierig in Aether. Die Zuckersäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, neutrale und zweifach-saure; die ersteren sind in Wasser meist unlöslich, letztere lösen sich in Wasser auf und reagiren sauer. Mischt man sie mit salpetersaurem Silberoxyd und setzt wenig Ammoniak zu, so scheidet sich beim Erwärmen Silber aus, welches die Gefässwand spiegelnd überzieht.

Schleimsäure: $2\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$.

210. Die Schleimsäure ist der Zuckersäure isomer und entsteht bei der Zersetzung der meisten Gummiarten, sowie des Milchzuckers mit Salpetersäure. Erwärmt man 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht, bis eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe beginnt, so scheiden sich beim Erkalten weisse sandartige Krystalle von Schleimsäure aus, die schwach säuerlich schmecken. Die Schleimsäure ist selbst in kochendem Wasser schwierig löslich und unlöslich in Weingeist. Mit den Basen bildet sie neutrale und zweifach-saure Salze. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und liefert unter Aufblähen ein Sublimat von Brenzschleimsäure, $C_{10}H_4O_6$, deren Bildung durch die Gleichung $C_{12}H_{10}O_{16} = C_{10}H_4O_6 + 2\,CO_2 + 6\,HO$ dargestellt wird.

---

211. Wir werden nun einen organischen Körper anführen, welcher in seinem Verhalten sowohl mit den organischen Säuren, als auch mit der folgenden Classe organischer Stoffe, den Alkoholen nämlich, Aehnlichkeit zeigt, und daher als das Verbindungsglied dieser beiden Classen betrachtet werden kann. Es ist dies die Carbolsäure, auch Phenyloxydhydrat genannt.

Carbolsäure: $HO\,.\,C_{12}H_5O$.

Die Carbolsäure hat man im Biebergeil, sowie in dem Harn verschiedener Thiere gefunden. Sie ist ferner ein Product der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0157-4

trocknen Destillation vieler Stoffe, und findet sich daher in dem Theer, mag dieser aus Holz, Steinkohlen oder Knochen dargestellt sein. Unmittelbar verfolgen lässt sich die Bildung derselben aus Salicylverbindungen, wie wir früher (169.) gezeigt haben.

Man stellt jetzt die Säure im Grossen aus dem Steinkohlentheer dar und bringt sie unter dem Namen Kreosot in den Handel. Man sammelt die zwischen 150 und 200° übergehenden Theile des Steinkohlentheeröls für sich, versetzt sie mit concentrirter Kalilauge, worin die Carbolsäure sich löst, und scheidet durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung die Carbolsäure ab, welche man durch Destillation über Chlorcalcium wasserfrei erhält.

Die Carbolsäure krystallisirt in farblosen langen Nadeln, die bei 35° schmelzen und bei 188° sieden. Ihr specif. Gewicht ist 1,065. Eine selbst sehr geringe Menge von Wasser bewirkt, dass die Carbolsäure auch bei 0° noch nicht krystallisirt. Die Carbolsäure besitzt einen eigenthümlichen Geruch (wie Kreosot) und greift die Haut an. Sie ist sehr giftig, sowohl für Thiere wie für Pflanzen. Ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspan wird durch sie schön blau gefärbt. In Wasser ist sie schwer löslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die Carbolsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren Salzen, deren allgemeine Formel $MO.C_{12}H_5O$ ist. Bringt man Kalium zu Carbolsäure, so verwandelt sich diese unter Entwickelung von Wasserstoff in eine Krystallmasse von carbolsaurem Kali. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und lösen sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Die Carbolsäure färbt schwefelsaures Eisenoxyd in verdünnter Lösung violet. Aus den carbolsauren Salzen wird schon durch Kohlensäure die Carbolsäure abgeschieden.

212. Man nimmt in der Carbolsäure das Radical Phenyl, $C_{12}H_5$, mit Sauerstoff verbunden, an, und nennt dasselbe daher auch Phenyloxydhydrat. Andere Verbindungen desselben Radicals werden wir später kennen lernen; das Benzol (162.) lässt sich als Phenylwasserstoff, $H.C_{12}H_5$, ansehen, und die daraus abgeleiteten Verbindungen sind entweder andere Phenylverbindungen, oder enthalten secundäre Phenylradicale. Letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Carbolsäure, wobei dieselbe eine Reihe von Substitutionsproducten liefert, welche in weit höherem Grade, als die Carbolsäure selbst, den Charakter als Säuren besitzen. Man kennt folgende Substitutionsproducte näher:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0158-0 DFG

Bichlorcarbolsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_2$,

Trichlorcarbolsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_2$,

Quintichlorcarbolsäure . $C_{12}\left.\begin{matrix}H\\Cl_5\end{matrix}\right\}O_2$,

Bromcarbolsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_2$,

Bibromcarbolsäure . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}O_2$,

Tribromcarbolsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right\}O_2$,

Nitrocarbolsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$,

Binitrocarbolsäure . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\2NO_4\end{matrix}\right\}O_2$,

Trinitrocarbolsäure . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_3\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$.

Wir wollen von diesen Säuren nur die letzte näher beschreiben.

Trinitrocarbolsäure oder Pikrinsäure: $HO.C_{12}H_2X_3O$.

213. Bei gelinder Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Carbolsäure zuerst in Nitrocarbolsäure und Binitrocarbolsäure, welche bei fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure zuletzt in Trinitrocarbolsäure übergeht. Diese Säure ist ausserdem ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct organischer Stoffe, und entsteht auch aus Salicin, Salicylsäure, Indig, Seide und vielen Harzen, z. B. Aloë, Benzoëharz und Perubalsam.

Hat man diese Stoffe mit starker Salpetersäure erwärmt und zuletzt gelöst, so krystallisirt bei dem Erkalten die Säure in hellgelben glänzenden Blättern, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, und löst sich auch in Weingeist und Aether leicht auf. Sie schmeckt sehr bitter und röthet Lackmus. Mit den Basen vereinigt sie sich zu neutral reagirenden Salzen, welche meist gelb oder roth gefärbt sind und beim Erhitzen explodiren.

Das pikrinsaure Kali, $KO.C_{12}H_2X_3O$, krystallisirt in gelben vierseitigen Nadeln, welche bei jedesmaligem Erhitzen ohne Gewichtsveränderung sich morgenroth färben. Beim Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0159-8 DFG

hitzen oder durch den Schlag des Hammers verpufft es wie Schiesspulver. In kaltem Wasser ist es äusserst schwer löslich.

Das pikrinsaure Silberoxyd erhält man durch doppelte Zersetzung in schön gelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Die Pikrinsäure wird zum Färben von Seide angewendet.

Doppelsäuren.

214. Man kennt eine Anzahl von Säuren, welche durch Vereinigung zweier oder mehrerer Säuren entstanden sind. Dieselben sättigen stets weniger Basis, als die Säuren in freiem Zustande, und zerfallen gewöhnlich beim Erwärmen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente desselben, wieder in die einzelnen Säuren, aus welchen sie entstanden sind.

Essigschwefelsäure: $2\,HO\,.\,C_4H_2O_2\,.\,2\,SO_3$.

215. Diese Säure entsteht bei der Mischung von Essigsäure-Hydrat mit wasserfreier Schwefelsäure. Man erhitzt das Gemisch der beiden Säuren, verdünnt mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt der essigschwefelsaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_4H_2O_2\,.\,2\,SO_3$, in kleinen undurchsichtigen Blättchen. Löst man denselben in Wasser auf, was nur langsam geschieht, und fällt den Baryt genau durch Schwefelsäure aus, so wird die Essigschwefelsäure frei und durch Abdampfen der Lösung in leerem Raum in wasserhellen Säulen krystallisirt erhalten. Die Krystalle enthalten 3 Aeq. Krystallwasser, sie schmelzen bei 63° und lösen sich in Wasser sehr leicht auf. Die Säure ist sehr beständig, wird aber doch beim stärkeren Erhitzen zersetzt. Sie bildet mit den Basen neutrale sämmtlich in Wasser lösliche Salze.

Benzoëschwefelsäure: $2\,HO\,.\,C_{14}H_4O_2\,.\,2\,SO_3$.

216. Die Benzoëschwefelsäure bildet sich aus Benzoësäure und wasserfreier Schwefelsäure. Man verdünnt die Mischung beider Säuren mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, wobei der benzoëschwefelsaure Baryt in Wasser gelöst bleibt. Die concentrirte Lösung vermischt man mit Salzsäure, wodurch schwer löslicher, saurer benzoëschwefelsaurer Baryt abgeschieden wird, der durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0160-8 DFG

Fällt man aus der Lösung dieses Salzes den Baryt durch Schwefelsäure aus, so erhält man durch Abdampfen und Erkalten des Rückstandes die Benzoëschwefelsäure in Krystallen, die an feuchter Luft zerfliessen und beim Erhitzen erst über 100° zersetzt werden. Mit 2 Aeq. Basis bildet die Säure neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die meistens schwieriger sich lösen. Der neutrale benzoëschwefelsaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{14}H_4O_2\,.\,2\,SO_3$, krystallisirt schwierig in feinen Krystallen, während das saure Barytsalz, $BaOHO\,.\,C_{14}H_4O_2\,.\,2\,SO_3$, wie oben erwähnt, leicht in Krystallen erhalten wird.

Zimmtschwefelsäure: $2\,HO\,.\,C_{18}H_6O_2\,.\,2\,SO_3$.

217. Die Säure kann durch Auflösen von Zimmtsäure in rauchender Schwefelsäure erhalten werden, und wird zuerst an Baryt gebunden. Nachdem das Barytsalz durch Umkrystallisiren rein erhalten worden ist, wird die Säure mit verdünnter Schwefelsäure von dem Baryt getrennt. Sie krystallisirt aus Wasser nicht, sondern bleibt bei dem Verdunsten ihrer Lösung als eine amorphe Masse zurück; aus der alkoholischen Lösung wird sie aber in Krystallen erhalten.

Mit 2 Aeq. Basen bildet die Säure neutrale Salze, und mit 1 Aeq. Basis saure Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind.

Bernsteinschwefelsäure: $3\,HO\,.\,C_8HO_5\,.\,2\,SO_3$.

218. Die Bernsteinschwefelsäure wird in derselben Weise wie die vorhererwähnten Säuren dargestellt und bildet warzenförmige Krystalle von saurem Geschmack. Schon beim Kochen mit Wasser beginnt die Säure in freie Schwefelsäure und Bernsteinsäure zersetzt zu werden. Mit 3 Aeq. Basis bildet sie neutrale, meist in Wasser lösliche Salze. Man kennt ausserdem noch saure Salze, welche 2 Aeq. Basis enthalten.

Carbolschwefelsäure: $HO\,.\,C_{12}H_5O\,.\,2\,SO_3$.

219. Die Carbolschwefelsäure bildet sich schon bei dem Vermischen der Carbolsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Durch Sättigen mit Baryt erhält man löslichen carbolschwefelsauren Baryt, $BaO\,.\,C_{12}H_5O\,.\,2\,SO_3 + 4\,HO$, welcher in Nadeln krystallisirt, und aus dem man die Säure durch Schwefelsäure abscheiden kann, sie zerfällt aber leicht in ihre näheren Bestandtheile. Die Carbolsäure entspricht in ihren Verhältnissen ganz den sauren Verbindungen der Actherarten mit Schwefelsäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0161-4 DFG

Benzoëmilchsäure: $HO . C_{20} H_9 O_7$.

220. Diese Säure bildet sich bei dem Erhitzen von Benzoësäure und Milchsäure, wobei 2 Aeq. Wasser sich verflüchtigen: $C_{14} H_6 O_4 + C_6 H_6 O_6 = C_{20} H_{10} O_8 + 2 HO$. Die Säure bildet farblose glänzende Krystalle, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei dem Erhitzen schmilzt sie leicht, erleidet aber in höherer Temperatur eine Zersetzung. Mit den Basen bildet sie nur lösliche Salze.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele der früher beschriebenen sauerstoffreichen Säuren ähnliche Doppelsäuren sind, deren nähere Bestandtheile man indessen noch nicht kennt. So kann man z. B. die Weinsäure als eine Doppelsäure von Oxalsäure und Essigsäure betrachten, in welche beide Säuren sie beim Erhitzen mit Alkali zerfällt: $C_8 H_6 O_{12} = 2 (HO C_2 O_3) + HO . C_4 H_3 O_3$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0162-0 DFG

III. Alkohole und deren Verwandlungen.

221. Eine sehr wichtige Classe von organischen Körpern, als deren Typus man den bei der Gährung des Zuckers entstehenden Wein-Alkohol betrachten kann, bezeichnet man mit dem Namen Alkohole. Sie enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und verhalten sich neutral gegen Lackmustinctur; im Dampfzustande nimmt 1 Aeq. derselben 4 Volume ein.

Sie sind Hydrate organischer Oxyde; das in ihnen gebundene Wasser kann ihnen entzogen werden, wodurch das organische Oxyd, Aether genannt, für sich erhalten wird. Das Wasser kann ferner durch Metalloxyde oder durch wasserfreie Säuren ersetzt werden; in letzterem Falle entsteht eine zusammengesetzte Aetherart.

Am besten sind die Alkohole durch die Eigenschaft charakterisirt, durch Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine organische Säure überzugehen. Es geschieht dies nicht immer gleichzeitig; man kann dem in dem Alkohol enthaltenen Radical zuerst 2 Aeq. Wasserstoff wegnehmen, wodurch man das Oxydhydrat eines neuen Radicals erhält, welches man Aldehyd nennt; durch die Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff verwandelt sich der Aldehyd in eine Säure.

Diese Gruppe organischer Körper, von welcher bis jetzt nur wenige Glieder bekannt sind, zeigt untereinander so grosse Aehnlichkeit, dass man nur das Verhalten eines einzigen Gliedes derselben zu kennen braucht, um damit auch das allgemeine Verhalten der übrigen zu wissen.

Die bis jetzt bekannten Alkohole gehören fasst ausschliesslich einer einzigen homologen Reihe an, nämlich:

Holzgeist (Methyl-Alkohol)	$HO.C_2H_3O$;
Weingeist (Aethyl-Alkohol)	$HO.C_4H_5O$;
Butylalkohol	$HO.C_8H_9O$;
Fuselöl (Amyl-Alkohol)	$HO.C_{10}H_{11}O$;
Aethal (Cetyl-Alkohol)	$HO.C_{32}H_{33}O$;
Cerotin (Cerotyl-Alkohol)	$HO.C_{54}H_{55}O$;
Melissin (Melisyl-Alkohol)	$HO.C_{60}H_{61}O$.

Diese Alkohole bilden eine Reihe, in welcher jedes Glied einem Gliede in der Reihe der fetten Säuren entspricht; der Holzgeist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0163-6 DFG

z. B. der Ameisensäure, der Weingeist der Essigsäure u. s. w. Es steht zu erwarten, dass man noch zu allen fetten Säuren die entsprechenden Alkohole finden wird.

Ausser obigen Alkoholen kennt man noch einzelne Stoffe, welche denselben in ihren Eigenschaften nahe kommen und daher auch als Alkohole betrachtet werden. Es sind dies:

Styron	$C_{18} H_{10} O_2$,
und Glycerin	$C_6 H_8 O_6$.

222. Wir wollen zunächst eine Uebersicht derjenigen Verbindungen geben, welche man aus jedem Alkohol darstellen kann, insoweit darin das ursprüngliche Radical desselben noch unverändert enthalten ist, und wählen dabei als Typus den Weingeist, dessen Radical $C_4 H_5$ wir durch Ae darstellen.

Radical Aethyl	Ae,
Aethyloxyd	Ae O,
Aethyloxydhydrat	Ae O . H O,
Chloräthyl	Ae Cl,
Bromäthyl	Ae Br,
Jodäthyl	Ae J,
Cyanäthyl	Ae Cy,
Schwefelcyanäthyl	Ae Cy S_2,
Aethylwasserstoff	Ae H,
Aethyloxyd-Kali	Ae O . H O,
Schwefeläthyl	Ae S,
Schwefelwasserst.-Schwefeläthyl	Ae S . H S,
Zweifach-Schwefeläthyl . .	Ae S_2,
Selenäthyl	Ae Se,
Telluräthyl	Ae Te,
Neutrale Aethyloxydsalze .	Ae O 1 Aeq. Säure,
Saure Aethyloxydsalze . .	H O . Ae O 2 Aeq. Säure,
Aethyloxydsulfokohlensäure	H O Ae O . 2 C S_2
Zinkäthyl	Ae Zn,
Stibäthyl	Ae_3 Sb,
Aethylamin	Ae H_2 N,
Diäthylamin	Ae_2 H N,
Triäthylamin	Ae_3 N,
Teträthylammoniumoxyd .	Ae_4 N O.

Die letzten Verbindungen, welche mit dem Ammoniak und dem Ammoniumoxyd in ihrem Verhalten übereinstimmen, werden wir später erst bei den organischen Basen beschreiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0164-2 DFG

Methyloxydhydrat (Methylalkohol): $C_2H_4O_2$.

223. Das Methyloxydhydrat, welches man gewöhnlich Holzgeist nennt, entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes, und Verbindungen des Radicals Methyl, aus denen man Holzgeist darstellen kann, kommen in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in dem Gaultheriaöl.

Man gewinnt den Holzgeist, indem man die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit, welche neben dem Methylalkohol, Essigsäure, Aceton, brenzliche Oele und andere Stoffe enthält, mit Kalk neutralisirt und abermals destillirt. Dieser käufliche Holzgeist wird mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, welches mit dem Methyloxydhydrat sich verbindet, so dass man die übrigen Substanzen durch Erhitzen im Wasserbad verflüchtigen kann, worauf der Rückstand nach Zusatz von Wasser beim Erhitzen Methylalkohol überdestilliren lässt, den man durch mehrmalige Rectificationen über Aetzkalk wasserfrei erhält. Am reinsten stellt man aber denselben aus käuflichem Holzgeist dar, indem man aus diesem zuerst oxalsaures Methyloxyd gewinnt, welches mit Kali zerlegt, reines Methyloxydhydrat liefert.

Das Methyloxydhydrat ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 0,814 specif. Gewicht bei $+ 4^0$, es siedet bei $65,5^0$ und mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in allen Verhältnissen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blassblauer Flamme. Durch den Sauerstoff der Luft wird es bei Gegenwart von Platinschwarz in Ameisensäure verwandelt:

$$C_2H_4O_2 + 4O = C_2H_2O_4 + 2HO.$$

Methyloxyd: C_2H_3O.

224. Man kann dem Methyloxydhydrat 1 Aeq. Wasser, aber nur schwierig, entziehen, indem man 1 Thl. Holzgeist mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat destillirt und die entweichenden Dämpfe über Kalihydrat leitet. Man erhält so das Methyloxyd als ein farbloses Gas, welches sich selbst bei $- 15^0$ noch nicht verdichtet. Das specif. Gewicht des Gases ist 1,617, wonach 1 Aeq. desselben durch 2 Volume dargestellt wird. In Wasser ist es leicht löslich, mehr noch in Weingeist oder Holzgeist.

Methyl: $C_2H_3 = Me$.

225. Das Radical, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, wird durch Zersetzung des Jodmethyls mittelst Zink, sowie

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0165-8 DFG

durch die Zersetzung des essigsauren Kalis mittelst des galvanischen Stroms gewonnen. Um es darzustellen schliesst man Jodmethyl mit Zink in eine Glasröhre und erhitzt dieselbe auf etwa 150°, wobei das Jod sich mit Zink vereinigt und das Methyl abgeschieden wird. Ein Theil des abgeschiedenen Methyls vereinigt sich indessen mit Zink zu Zinkmethyl, $C_2 H_3 Zn$, welches bei dem Oeffnen der Röhre gemengt mit Jodzink zurückbleibt, während das Methyl als Gas mit grosser Heftigkeit entweicht. Das zurückbleibende Zinkmethyl lässt sich durch Erhitzen in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparat destilliren und wird hierbei als eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche, sowie sie an die Luft kommt, mit bläulicher Flamme unter Bildung einer dicken Wolke von Zinkoxyd verbrennt. 1 Aeq. Methyl bildet 2 Volumina Gas, da das specif. Gewicht desselben 1,036 beträgt. Das Methyl verbindet sich weder mit Sauerstoff, Schwefel, Jod, noch auch im Dunkeln mit Chlor; in dem Lichte wird es von Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure in eine substituirte Chlorverbindung verwandelt. Es verhält sich in dieser Beziehung wie der freie Wasserstoff, mit dem es auch in seinen Verbindungen viele Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass das Chlor nicht unmittelbar sich mit ihm vereinigt, sondern es vielmehr, in Folge der grösseren Verwandtschaft des Chlors zu Wasserstoff, zersetzt.

Methyloxydverbindungen.

226. Das Methyloxyd vereinigt sich mit den Säuren in zwei Verhältnissen:

1. Mit 1 Aeq. Säure bildet es neutrale, salzartige Verbindungen, welche indessen von den Salzen der anorganischen Oxyde, sowie denjenigen der eigentlichen organischen Basen dadurch wesentlich unterschieden sind, dass sie in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch doppelte Zersetzung nicht dargestellt werden können. Dieselben bilden sich besonders leicht bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, werden aber durch Alkalien leicht zersetzt.

2. Eine zweite Art von Methyloxydverbindungen sind die sauren Methyloxydsalze oder die Methyloxydsäuren. Sie enthalten auf 1 Aeq. Methyloxyd 2 oder mehrere Aequivalente Säure und lassen sich als Verbindungen der neutralen Methyloxydsalze mit einem Säurehydrat betrachten. Sie sind daher gepaarte Säuren, in welchen die freie Säure ihr Sättigungsvermögen unver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0166-4 DFG

ändert erhalten hat. Wir wollen in dem Folgenden einige Methyloxydverbindungen näher beschreiben.

227. Schwefelsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.SO_3$, wird durch Destillation von 1 Thl. Holzgeist mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure als ein farbloses Oel von knoblauchartigem Geruch erhalten. Sein specif. Gewicht ist 1,234, sein Siedepunkt 188°. Durch Wasser wird es langsam, durch Alkalien sogleich in Holzgeist und Methylschwefelsäure zersetzt. Wässeriges Ammoniak verwandelt es augenblicklich in Sulfamethylan, $C_2H_5N.2SO_3$, welches in grossen wasserhellen Tafeln krystallisirt.

Das schwefelsaure Methyloxyd lässt sich durch Erhitzen mit anderen Salzen in eine Reihe von anderen Methylverbindungen verwandeln. So liefert es z. B. beim Erhitzen mit ameisensaurem Natron, ameisensaures Methyloxyd und schwefelsaures Natron, $C_2H_3O.SO_3 + NaO.C_2HO_3 = C_2H_3O.C_2HO_3 + NaO.SO_3$.

Mit Chlornatrium destillirt, erhält man Chlormethyl und schwefelsaures Natron, $C_2H_3O.SO_3 + NaCl = C_2H_3Cl + NaO.SO_3$. Das schwefelsaure Methyloxyd verhält sich daher, wie man aus diesen Beispielen sieht, bei dem Erhitzen wie ein schwefelsaures Salz einer unorganischen Basis.

228. Methyloxyd-Schwefelsäure, $HO.C_2H_3O.2SO_3$. Mischt man 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, verdünnt hierauf mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, aber ein anderes Barytsalz bleibt in Lösung und lässt sich durch Abdampfen in Krystallen gewinnen. Diese Krystalle sind methyloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO.C_2H_3O.2SO_3 + 2HO$. Löst man dieses Salz in Wasser auf, und fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so erhält man beim Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum die Methyloxydschwefelsäure in weissen, sauren Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, weniger in Weingeist. Durch Neutralisation mit Metalloxyden kann man aus der Säure die übrigen methyloxydschwefelsauren Salze darstellen, die in Wasser sämmtlich löslich sind.

229. Methyldithionsäure, $HO.C_2H_3.S_2O_5$. Man kann diese Säure entweder als eine gepaarte Verbindung des Methyls betrachten, oder auch als eine Verbindung von Methyloxyd mit schwefliger Säure, $HO.C_2H_3O.2SO_2$. Diese Säure wird durch Behandlung von Schwefelmethyl oder Schwefelcyanmethyl mit Salpetersäure, am leichtesten erhalten. Sie ist aber besonders dadurch interessant, dass man sie aus rein unorganischen Stoffen gewinnen kann. Bringt man nämlich Schwefelkoh-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0167-0

lenstoff mit feuchtem Chlorgas zusammen, so bildet sich allmälig ein krystallinischer Körper von der Formel: $C_2 Cl_4 S_2 O_4$, welcher mit verdünntem Kali behandelt ein Kalisalz von der Formel $KO . C_2 Cl_3 S_2 O_5$ neben Chlorkalium liefert. Die Säure dieses Salzes ist die Trichlormethyldithionsäure, aus welcher durch Zink unter Mitwirkung des galvanischen Stroms nach einander 1, 2 oder alle 3 Aeq. Chlor entfernt und durch Wasserstoff ersetzt werden können. Man erhält so zuletzt die Methyldithionsäure als eine starksaure dicke Flüssigkeit, welche bis auf 130° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Die Säure erleidet weder durch Chlor noch durch concentrirte Salpetersäure eine Veränderung. Mit 1 Aeq. Basis bildet die Säure neutrale lösliche Salze.

230. Ameisensaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_2 H O_3$, wird, wie vorher erwähnt, durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyloxyd mit ameisensaurem Natron in dem Destillate als eine wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die bei etwa 36° kocht.

231. Essigsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_4 H_3 O_3$, lässt sich wie die vorhergehende Verbindung darstellen, wenn man statt ameisensauren Natrons essigsaures Natron nimmt, ist aber auch in dem rohen Holzgeiste fertig gebildet enthalten und unter dem Namen Mesit sonst beschrieben worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von 0,908 specif. Gewicht bei 21°, welche bei 55,7° siedet.

232. Salicylsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_{14} H_5 O_5$, findet sich in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, lässt sich aber auch durch Destillation von Holzgeist, Salicylsäure und Schwefelsäure darstellen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, und 1,18 specif. Gewicht, die bei 222° siedet. Merkwürdiger Weise vereinigt sie sich mit allen Metalloxyden zu meist löslichen und krystallisirbaren Salzen, so dass die Salicylsäure in ihrer Verbindung mit Methyloxyd ebensoviel Basis sättigt, als in freiem Zustande. Durch kochende Kalilauge wird die Verbindung indessen, ähnlich wie die übrigen Methyloxydverbindungen, in Holzgeist und Salicylsäure zerlegt. Mit Aetzbaryt erhitzt, liefert sie, wie die ihr isomere Anisylsäure, Anisol, $C_{14} H_8 O_2$ (171.).

233. Oxalsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . C_2 O_3$, wird durch Destillation gleicher Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure im Destillate als krystallinische Masse erhalten, die bei 51° schmilzt und bei 161° siedet. Durch kochendes Wasser, leichter noch durch Alkalien, wird dasselbe in Holzgeist und Oxalsäure zerlegt. Ein zweifach-oxalsaures Methyloxyd ist nicht bekannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0168-5 DFG

234. Zweifach-kohlensaures Methyloxyd oder Methyloxyd-Kohlensäure ist nur in Verbindung mit Baryt bekannt, $BaO . C_2H_3O . 2CO_2$. Es wird erhalten, wenn man in eine Auflösung von Baryt in wasserfreiem Holzgeist trockne Kohlensäure einleitet, wobei das Salz in perlmutterglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Wasser wird es leicht in Holzgeist und zweifach-kohlensauren Baryt zersetzt.

235. Citronensaures Methyloxyd, $3C_2H_3O . C_{12}H_5O_{11}$. Man stellt diese krystallinische Verbindung durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung von Citronensäure in Holzgeist dar, wobei man zuletzt die Flüssigkeit destillirt, und das bei 90° Uebergehende für sich sammelt.

236. Cyansaures Methyloxyd, $C_2H_3O . C_2NO$, sowie cyanursaures Methyloxyd, $3C_2H_3O . C_6N_3O_3$, werden durch Destillation von methyloxydschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali erhalten, indem ein Theil der ersteren Verbindung unter Verdreifachung ihres Aequivalentes in die letztere übergeht. Beim Kochen mit Kali verwandeln sich beide in Kohlensäure und Methylamin, C_2H_5N, welches letztere gasförmig entweicht. Wir werden später letzteres genauer kennen lernen.

237. Methyloxyd-Sulfokohlensäure, $HO . C_2H_3O . 2CS_2$, auch Holzxanthonsäure genannt, ein seltenes Beispiel einer Verbindung von Sulfosäure mit Sauerstoffbasen, ist in freiem Zustande nicht bekannt, wird aber in Verbindung mit Basen leicht durch Vermischen einer Auflösung von Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff in seideartigen Fasern krystallisirt erhalten. Bei den Aethylverbindungen werden wir eine ähnliche Säure genauer beschreiben.

Haloïdverbindungen des Methyls.

238. Chlormethyl, C_2H_3Cl (Methylchlorür). Man erhält dasselbe leicht bei gelindem Erwärmen von 1 Thl. Holzgeist, 2 Thln. Kochsalz und 3 Thln. Schwefelsäure als ein Gas, das man durch Wasser leitet, um es von beigemengten Stoffen zu befreien. Es besitzt einen ätherartigen Geruch und süssen Geschmack, wird bei — 18° noch nicht tropfbarflüssig und verbrennt mit grüngesäumter Flamme. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol.

239. Brommethyl, C_2H_3Br (Methylbromür), ist eine bei 13° siedende farblose Flüssigkeit, die ähnlich wie das Jodmethyl dargestellt wird.

240. Jodmethyl, C_2H_3J, wird beim Zusammenbringen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0169-3 DFG

von Holzgeist, Jod und Phosphor erhalten, indem der Phosphor den Sauerstoff aufnimmt und sich in phosphorige Säure verwandelt. Durch Destillation wird das Jodmethyl getrennt und als eine farblose Flüssigkeit von 2,199 specif. Gewicht erhalten, die bei 45°,8 siedet, in Wasser fast unlöslich, leicht in Weingeist und Aether löslich ist.

241. Cyanmethyl, $C_2H_3Cy = C_4H_3N$, wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-Kali mit Cyankalium als eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 77° siedet, und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist. Dieselbe Verbindung lässt sich auch aus essigsaurem Ammoniak durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen: $NH_3 . C_4H_4O_4 = C_4H_3N + 4HO$.

Durch Behandlung mit Alkalien zerfällt das Cyanmethyl umgekehrt unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ammoniak. Diese merkwürdige Ueberführung einer Methylverbindung in eine Acetylverbindung ist das erste Beispiel einer Aufnahme von Kohlenstoff in das Radical, welches wir kennen lernen. Später werden wir diese Erscheinung sich noch öfter wiederholen sehen. Die weit gewöhnlichere Verwandlung, die wir hervorbringen können, ist aber immer ein Austreten von Kohlenstoff, oder ein Sinken der Anzahl der Kohlenstoffäquivalente in dem Aequivalent der Verbindung.

Schwefelverbindungen des Methyls.

242. Man kennt drei Verbindungen des Methyls mit Schwefel: Einfach-Schwefelmethyl, C_2H_3S; Zweifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_2$, und Dreifach-Schwefelmethyl, $C_2H_3S_3$. Es sind sämmtlich ölartige, farblose Flüssigkeiten von höchst widrigem Geruch, die durch Destillation von methyloxydschwefelsaurem Kalk mit Einfach-, Zweifach-, oder Fünffach-Schwefelkalium erhalten werden.

Das Einfach-Schwefelmethyl lässt sich auch durch Einleiten von Chlormethyl in eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in wasserfreiem Holzgeist darstellen. Es besitzt ein specif. Gewicht von 0,845 und siedet bei 41°. Im Wasser ist es wenig, in jedem Verhältniss aber in Alkohol oder Aether löslich. So wie das Methyloxyd mit Sauerstoff-Säuren eine Verbindung eingeht, so vereinigt sich das Schwefelmethyl mit Sulfosäuren, z. B. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

243. Das Methylsulfhydrat (Methylmercaptan), $C_2H_3S . HS$, das man durch Destillation von methyloxydschwefelsaurem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0170-4 DFG

Kalk mit Kaliumsulfhydrat erhält, ist eine leichte Flüssigkeit, die bei 20° siedet und mit Quecksilberoxyd sich zu Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber, $C_2H_3S.HgS$, verbindet, welches aus Alkohol in glänzend weissen Blättern krystallisirt.

244. Schwefelcyanmethyl, $C_2H_3.C_2NS_2$. Dasselbe wird durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methyloxydschwefelsaurem Kali als ein farbloses Oel von 1,15 specif. Gewicht erhalten, das bei 132° siedet, in Wasser unlöslich ist, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss sich mischt.

Durch Salpetersäure wird es zu Methyldithionsäure oxydirt.

Verwandlungen der Methylverbindungen.

245. Die Methylverbindungen werden am leichtesten in Verbindungen des Radicals Formyl, C_2H, übergeführt, indem ihnen 2 Aeq. Wasserstoff entzogen werden. Dies geschieht besonders leicht durch Behandlung mit Kalikalk in der Hitze. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Holzgeist und Kalikalk, so bildet sich unter Entweichen von Wasserstoff ameisensaures Kali, nach der Gleichung:

$$C_2H_4O_2 + KO.HO = KO.C_2HO_3 + 4H.$$

246. Die Einwirkung des Chlors auf Methylverbindungen ist genau untersucht worden. Es wird hierdurch denselben Wasserstoff entzogen, an dessen Stelle eine äquivalente Menge von Chlor tritt. Das in den Verbindungen enthaltene Methyl wird dadurch in secundäre Radicale übergeführt, von welchen man drei annehmen kann, nämlich:

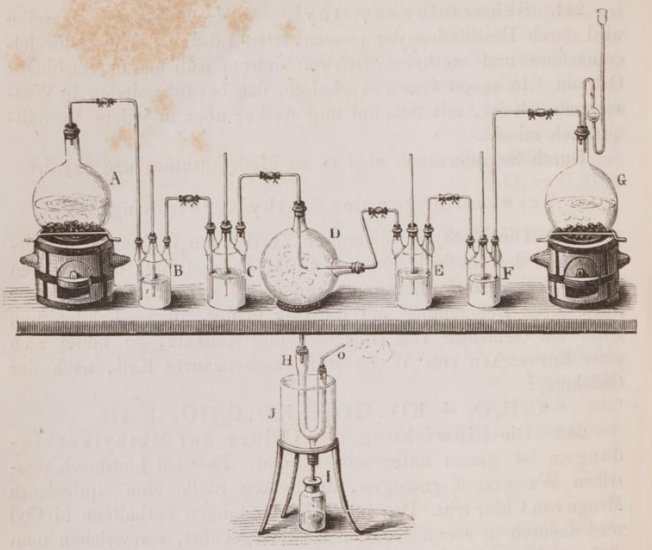
Monochlormethyl . . C_2H_2Cl,
Bichlormethyl . . . C_2HCl_2,
Trichlormethyl . . . C_2Cl_3.

Besonders lebhaft ist die Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd, C_2H_3O, und man muss besondere Vorsichtsmaassregeln anwenden, wenn man Explosionen dabei vermeiden will. Um etwas grössere Mengen der hierbei entstehenden Producte aufzufangen, wendet man den in Fig. 23 (s. f. S.) dargestellten Apparat an. In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist und Schwefelsäure Methyloxyd, leitet das Gas durch die mit Wasser gefüllte Flasche *B*, und hierauf durch verdünnte Kalilauge, die in der Flasche *C* befindlich ist, worauf es in den Ballon *D* eintritt und daselbst mit Chlorgas zusammentrifft, das aus dem Kolben *G* entwickelt, in *F* mit Wasser gewaschen und in *E* durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist. Das Gas-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0171-0 DFG

gemenge begiebt sich aus dem Ballon *D* in die mit einer Kältemischung umgebene Uförmige Röhre *H*, worin die flüssigen Pro-

Fig. 23.



ducte sich verdichten und in die untergestellte Flasche *I* abfliessen, während die gasförmigen durch die Röhre *o* entweichen. Der Apparat steht an einem hellen Orte, aber nicht in hellem Sonnenlichte. Die Einwirkung der Gase auf einander beginnt bald und setzt sich, einmal eingeleitet, mit grosser Heftigkeit fort. Man muss das Zuströmen der beiden Gase regeln, und namentlich einen Ueberschuss von Chlorgas vermeiden, durch welchen eine Explosion herbeigeführt wird. In der Flasche *I* erhält man eine bewegliche Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 105° siedet und 1,315 specif. Gewicht zeigt. Es ist dies das Monochlormethyloxyd, $C_2 H_2 Cl O$. Behandelt man dasselbe weiter mit Chlorgas, so verwandelt es sich unter Substitution von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor in Bichlormethyl-

oxyd*), $C_2 H Cl_2 O$, von 1,606 specif. Gewicht, das bei 130° siedet. Durch weitere Einwirkung von Chlorgas im Sonnenlicht wird auch das letzte Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten und man erhält eine Verbindung $C_2 Cl_3 O$, welche bei 100° siedet. Es ist wahrscheinlich, dass dieselbe einer anderen Reihe und nicht mehr den abgeleiteten Methylverbindungen angehört. Die Einwirkung des Chlorgases auf die Salze des Methyloxyds gleicht der vorher erwähnten, es wird darin zuerst ein Theil und zuletzt sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor substituirt. Das essigsaure Methyloxyd z. B. giebt bei der Behandlung mit Chlorgas zuerst essigsaures Bichlormethyloxyd, $C_2 H Cl_2 O . C_4 H_3 O_3$, zuletzt aber trichloressigsaures Trichlormethyloxyd, $C_2 Cl_3 O . C_4 Cl_3 O_3$.

Das Methylchlorür wird vom Chlorgas schwieriger angegriffen als das Methyloxyd und nur im directen Sonnenlicht. Es bildet sich zuerst Monochlormethylchlorür, $C_2 H_2 Cl_2 = C_2 \left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$, eine Flüssigkeit von 1,344 specif. Gewicht, die bei 30° siedet, durch weitere Einwirkung von Chlorgas geht sie in $C_2 H Cl_3$ über, welches nichts Anderes als Chloroform (105.) ist. In diesem Fall wurde das Radical Methyl demnach in Formyl verwandelt. Die übrigen Verbindungen des Methyls sind theils schon früher beschrieben worden, wie z. B. der Methylwasserstoff, $(C_2 H_3) H = C_2 H_4$, oder Sumpfgas, theils werden wir sie später beschreiben, wie die Verbindungen des Methyls mit den Metallen, z. B. Antimon und mit Arsen, da sie eine eigene Classe von gepaarten Verbindungen bilden.

Aethyloxydhydrat (Aethylalkohol: $HO . C_4 H_5 O$.

247. Man kennt nur eine Entstehung von Aethylverbindungen, nämlich aus Zucker durch Einwirkung von Fermenten, wobei derselbe in Kohlensäure und in Alkohol zerfällt, nach der Gleichung:

$$C_{12} H_{12} O_{12} = 2 (C_4 H_6 O_2) + 4 C O_2.$$

Wir haben schon (60.) im Allgemeinen die Verhältnisse der Gährung besprochen, und betrachten nun die Alkoholgährung etwas näher. In vielen Früchten, namentlich den Weintrauben, kommt neben einer eigenthümlichen Zuckerart, die man Trau-

*) Das Bichlormethyloxyd lässt sich auch als eine der Formylreihe, angehörige Verbindung betrachten, nämlich als Formyl-Oxy-Bichlorid $(C_2 H) \left.\begin{matrix} Cl_2 \\ O \end{matrix}\right\}$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0173-2

benzucker nennt, ein stickstoffhaltiger Körper vor, der, sobald er an die Luft kommt, eine Veränderung zu erleiden anfängt, in Folge welcher er die Fähigkeit erhält, das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Der veränderte stickstoffhaltige Stoff scheidet sich aus dem klaren Traubensaft aus, und erhält den Namen Ferment oder Hefe. Bringt man die Hefe zu einer Auflösung von Traubenzucker in Wasser, so erleidet dieser dieselbe Zersetzung in Alkohol und Kohlensäure. Obgleich das Ferment nicht Theil an der Zersetzung des Zuckers nimmt, so ist doch eine gewisse Menge des Fermentes zur Zersetzung einer bestimmten Menge von Zucker nothwendig; ist mehr Zucker vorhanden, so bleibt dieser unzersetzt. Das Ferment selbst erleidet bei der Gährung eine Veränderung und geht in einen anderen Stoff über, der die Fähigkeit, Gährung zu erregen, verloren hat. Als Ferment lässt sich jeder in den Zustand der Fäulniss übergegangene stickstoffhaltige Stoff benutzen, wie Fleisch, Blut, Eiweiss, Legumin, Kleber u. s. w. Eine grosse Menge von Hefe scheidet sich bei der Fabrikation des Bieres aus, wobei ein Malzauszug mit Hefe versetzt wird.

Als Bedingungen, welche zu dem Eintritt der Alkoholgährung nothwendig sind, lassen sich anführen: Zucker, Ferment, oder ein Stoff, der durch Zutritt von Luft in Ferment übergeht, Wasser (eine concentrirte Zuckerlösung gährt nicht) und eine zwischen 0° und 30° liegende Temperatur. Das Ferment veranlasst nur die Zersetzung des Zuckers, wenn es in unmittelbare Berührung damit kommt. Bringt man in ein mit Zuckerwasser gefülltes Glas *A* (Fig. 24) eine Röhre *ab*, die man vorher bei *b* mit Fliesspapier überbunden und mit Hefe gefüllt hat, so zeigt sich nur in *ab* Gährung, indem das Zuckerwasser das Papier durchdringt und mit der Hefe in Berührung kommt. In dem äusseren Gefäss *A* tritt der Zucker nicht in Gährung über.

Fig. 24.

Eine schwach saure Reaction der Flüssigkeit begünstigt die Alkoholgährung, eine alkalische dagegen hindert sie.

Merkwürdig ist noch, dass das Alkoholferment stets eine eigenthümliche Form annimmt. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint es als kleine mit Flüssigkeit gefüllte Kugeln oder Bläschen, die theils einzeln, theils in Schnüren zusammenhängend, in der Flüssigkeit schwimmen.

248. Der Alkohol wird unmittelbar durch Gährung stets mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0174-8 DFG

Wasser vermischt erhalten, und da er flüchtiger als letzteres ist, kann er durch theilweise Destillation grossentheils von ihm befreit werden. Das durch wiederholte Rectificationen erhaltene Product enthält noch 10—15 Proc. Wasser, die ihm durch Zusatz anderer Körper, welche zu Wasser grosse Verwandtschaft haben, z. B. kohlensaures Kali, Aetzkalk u. s. w., entzogen werden können, worauf durch abermalige Destillation der absolute (wasserfreie) Alkohol erhalten wird. Am besten bringt man starken Weingeist mit Aetzkalk in einer grossen Flasche zusammen, die man öfters umschüttelt und 24 Stunden lang stehen lässt. Zuletzt destillirt man im Wasserbade, und behandelt das Destillat nochmals mit Aetzkalk, worauf man durch Destillation den Alkohol vollkommen wasserfrei erhält. Man kann die geringste Spur von Wasser in dem Alkohol durch getrockneten Kupfervitriol entdecken, der durch Wasser seine weisse Farbe verliert und blau wird.

Der Alkohol ist eine farblose dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,8095 bei 4°. Sein Siedepunkt 78,4°.

Er lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen und zieht beim Stehen an der Luft Wasser an. Die Mischungen von Alkohol und Wasser besitzen ein um so grösseres specif. Gewicht, je mehr Wasser sie enthalten, so dass man aus ihrem specif. Gewicht den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Dies geschieht bei solchen Flüssigkeiten, welche nur Alkohol und Wasser enthalten, unmittelbar, bei anderen Flüssigkeiten, welche ausser diesen andere Stoffe enthalten, muss man durch Erhitzen Alkohol und einen Theil des Wassers zuerst überdestilliren, worauf man durch Bestimmung des specif. Gewichts des Destillates den Gehalt an Alkohol ermitteln kann. Am einfachsten erfährt man dasselbe mittelst eigener Aräometer, auf denen unmittelbar der procentische Gehalt an Alkohol angegeben ist, die man daher Alkoholometer nennt. Das Aräometer von Tralles und das von Gay-Lussac geben den Alkoholgehalt unmittelbar in Volumsprocenten an. Viele Stoffe lösen sich in dem Alkohol auf und können daraus krystallisirt erhalten werden. Es sind dies namentlich zum Theil solche, die in Wasser nicht löslich sind, obgleich auch sehr leicht lösliche Salze, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstrontium, salpetersaurer Kalk und Magnesia, Kali und Natronhydrat u. a. m., in Alkohol leicht löslich sind. Mit einigen Salzen vereinigt er sich so, dass er gewissermaassen die Rolle des Krystallwassers spielt, z. B. mit Chlorcalcium und sal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0175-4 DFG

petersaurer Magnesia. Man nennt derartige Verbindungen von Salzen mit Alkohol Alkoholate (entsprechend den Hydraten).

Der Alkohol wirkt auf den thierischen Organismus giftig. In grösserer Menge genossen kann er den Tod bewirken, in verdünntem Zustande bringt er Trunkenheit hervor.

Aethyloxyd: $C_4 H_5 O$.

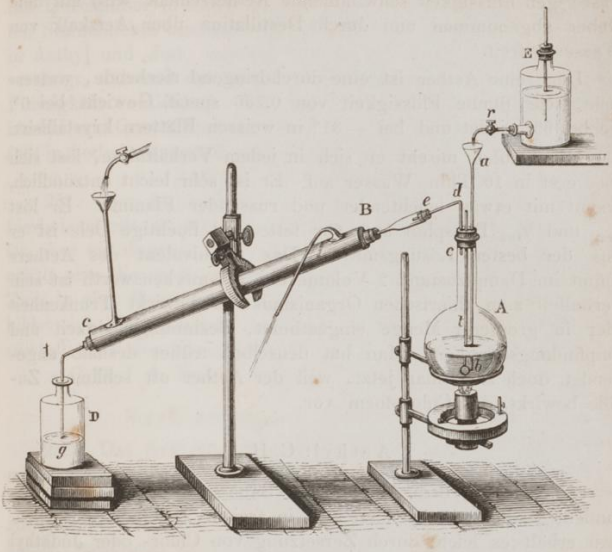
249. Man kann dem Aethyloxydhydrat auf verschiedene Weise 1 Aeq. Wasser entziehen, wodurch dasselbe in Aethyloxyd, gewöhnlich Aether genannt, übergeführt wird. Dies geschieht z. B. beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorzink, Fluorbor u. s. w. Gewöhnlich stellt man den Aether durch Erhitzen von Weingeist mit $1\frac{1}{2}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure dar. Der Vorgang der Aetherbildung ist indessen nicht so einfach, als man hiernach annehmen könnte, denn es destillirt hierbei gleichzeitig mit dem Aether eine gewisse Menge von Wasser über, und lässt man in die erhitzte Mischung allmälig Alkohol zutröpfeln, so wird eine fast unbegrenzte Menge davon durch dieselbe Quantität Schwefelsäure zerlegt, so dass Wasser und Aether in nahezu gleichen Aequivalenten überdestilliren.

Folgender Apparat gestattet eine nähere Untersuchung der bei der Aetherbildung stattfindenden Umstände. In einen Kolben *A*, Fig. 25, bringt man 100 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 20 Thle. Wasser und 50 Thle. absoluten Alkohol. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch den das Thermometer *t*, die Trichterröhre *a b* und die gebogene Röhre *c d e* gehen. Letztere Röhre steht mit einem gewöhnlichen Kühlapparat *B C* in Verbindung, dessen anderes Ende *f g* auf den Boden der Flasche *D* reicht. Erhitzt man nun den Kolben auf der Spirituslampe, bis das Thermometer 140° zeigt und lässt, sobald diese Temperatur erreicht ist, aus der Flasche *E* mittelst des Hahnes *r* einen Strom von Alkohol einfliessen, so dass das Thermometer constant 140° zeigt, so destilliren Aether und Wasser unausgesetzt über, in demselben Verhältniss, in welchem sie in dem Alkohol mit einander verbunden waren. Sinkt durch zu starkes Zuströmen des Alkohols die Temperatur unter 140°, so destillirt der Alkohol unzersetzt über, bis die Temperatur wieder auf 140° gestiegen ist. Steigt dagegen durch ungenügenden Zusatz von Alkohol die Temperatur weit über 140°, so entstehen andere Producte, welche wir später kennen lernen werden, und es tritt eine Schwärzung ein. Die Entstehung des Aethers, welche man früher zu den sogenannten katalytischen Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0176-9 DFG

scheinungen rechnete, lässt sich jetzt genügend erklären. Beim Zusammenkommen von Alkohol und Schwefelsäurehydrat in der

Fig. 25.



Wärme entsteht unter Austreten von 2 Aeq. Wasser Aethyloxydschwefelsäure: $C_4H_6O_2 + 2(HO.SO_3) = HO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO$; die Aethyloxydschwefelsäure aber zerfällt, wenn sie bei 140° mit Alkohol zusammenkommt, wieder in Schwefelsäurehydrat und 2 Aeq. Aether nach der Gleichung:

$$HO.C_4H_5O.2SO_3 + C_4H_6O_2 = 2C_4H_5O + 2(HO.SO_3).$$

Kommt das so freigewordene Schwefelsäurehydrat wieder mit Alkohol zusammen, so bildet sich aufs Neue Aethyloxydschwefelsäure und der Process setzt sich in gleicher Weise fort. Man sieht hieraus, dass das Wasser und das Aethyloxyd, obgleich sie in dem Destillat gemengt erhalten werden, doch in Folge zweier verschiedener Zersetzungen entstehen, welche aber stets gleichzeitig neben einander vor sich gehen. Im Grossen verfährt man bei der Darstellung des Aethers genau in derselben Weise, nur wendet man statt absoluten Alkohols starken Weingeist an. Doch hört man mit dem Zusetzen von Weingeist auf, sobald man etwa 5mal

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0177-5

soviel Weingeist zufliessen hat lassen, als die Menge der angewendeten Schwefelsäure beträgt. Das Destillat wird, um den reinen Aether darzustellen, mit Kalkmilch geschüttelt, die über der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Aetherschicht wird mit dem Heber abgenommen und durch Destillation über Aetzkalk von Wasser befreit.

Der reine Aether ist eine durchdringend riechende, wasserhelle, sehr dünne Flüssigkeit von 0,736 specif. Gewicht bei 0°, die bei 35° siedet und bei — 31° in weissen Blättern krystallisirt.

Mit Alkohol mischt er sich in jedem Verhältnisse, löst sich aber erst in 10 Thln. Wasser auf. Er ist sehr leicht entzündlich, brennt mit etwas leuchtender und russender Flamme. Er löst $^1/_{100}$ und $^2/_{100}$ Phosphor auf; für fette und flüchtige Oele ist er eins der besten Lösungsmittel. Das Aequivalent des Aethers nimmt im Dampfzustand 2 Volume ein. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zum thierischen Organismus, er bewirkt Trunkenheit oder in grösserer Menge eingeathmet, Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit. Man hat denselben früher deshalb angewendet, doch zieht man jetzt, weil der Aether oft schlimme Zufälle bewirkt, das Chloroform vor.

Aethyl: $C_4 H_5$.

250. Das in dem Alkohol mit Sauerstoff und Wasser verbundene Radical Aethyl lässt sich in freiem Zustande darstellen. Man erhält es leicht durch Zersetzung von Chlor- oder Jodäthyl mit Metallen, z. B. durch Zink, indem man diese in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt. Das Jod verbindet sich hierbei mit dem Zink und das Aethyl wird frei; ein Theil desselben verbindet sich hierbei mit Zink zu Zinkäthyl, $C_4 H_5 Zn$, welches dem Zinkmethyl ähnlich, aber weniger leicht flüchtig ist; ein anderer Theil zerfällt ausserdem in andere Stoffe. Oeffnet man daher die vorher stark erkältete Röhre, so entweicht zuerst ein Gas mit Heftigkeit, das aus gleichen Aequivalenten Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas besteht, später beginnt auch das Aethyl gasförmig zu entweichen, und kann in einer trocknen Glocke über Quecksilber aufgefangen werden. Das Aethyl ist ein farbloses Gas von ätherartigem Geruch, von 2,046 specif. Gewicht, wonach sein Aequivalent im Dampfzustand 2 Volume bildet. Von Wasser wird es nicht aufgenommen, Alkohol aber absorbirt sein 18faches Volumen. Bei + 3° verwandelt es sich unter einem Druck von $2^1/_2$ Atmosphären in eine farblose Flüssigkeit. Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0178-1 DFG

Aethyl verbindet sich so wenig wie das Methyl unmittelbar mit anderen Körpern.

Am leichtesten erhält man das Aethyl, wenn man Jodäthyl mit Quecksilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre dem directen Sonnenlichte aussetzt. In diesem Falle zerfällt das Jodäthyl in Aethyl und Jod, welches letztere sich mit dem Quecksilber vereinigt, während das Aethyl frei wird und sich zu einer hellen Flüssigkeit verdichtet. Ein Theil des Jodäthyls vereinigt sich hierbei mit Quecksilber zu Jodäthylquecksilber, ein anderer zerfällt in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas nach der Gleichung:

$$2(C_4H_5) = C_4H_4 + C_4H_6.$$

251. Der Aethylwasserstoff, $C_4H_6 = H . C_4H_5$, welcher hierbei auftritt, ist ein farbloses Gas, welches dem Methyl isomer ist, aber ein doppelt so grosses Aequivalent besitzt. Am leichtesten erhält man diesen Körper, wenn man Jodäthyl mit Wasser und Zink in eine Röhre einschliesst und darin auf 150° erhitzt. Es bildet sich hierbei neben Jodzink und Zinkoxyd nur Aethylwasserstoff nach der Gleichung:

$$C_4H_5J + HO + 2Zn = C_4H_6 + Zn\,J . ZnO.$$

Verbindungen des Aethyloxyds.

252. Das Aethyloxyd vereinigt sich mit Metalloxyden und mit Säuren. Erstere Verbindungen sind minder bekannt, man erhält sie zum Theil unmittelbar durch Zusammenbringen von Alkohol mit Metalloxyden; die mit Alkalien, welche man allein kennt, stellt man am leichtesten durch Zusammenbringen von Alkohol mit den Alkalimetallen dar. Bringt man zu absolutem Alkohol ein Stück Kalium, so verwandelt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in farblose Krystalle von Aethyloxyd-Kali, $KO . C_4H_5O$.

Von grösserer Wichtigkeit sind die Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, welche von zweierlei Art, nämlich entweder neutraler oder saurer Natur sind. Denkt man sich diese Verbindung aus Alkohol und dem Säurehydrat entstanden, so enthalten sie die Elemente von beiden unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser für jedes in Verbindung getretene Aeq. Alkohol. Die neutralen Aethyloxydverbindungen, welche man auch zusammengesetzte Aetherarten nennt, sind durch Vereinigung von 1 Aeq. Aethyloxyd mit 1 Aeq. Säure entstanden. Die sauren Verbindungen oder Aethyloxydsäuren enthalten auf 1 Aeq. Aethyloxyd 2 oder mehrere Aeq. Säure, genau so wie wir dies bei den Methyloxyd-Verbindungen gesehen haben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0179-9 DFG

Diese Aethyloxydverbindungen entstehen häufig beim Erwärmen von Alkohol mit dem betreffenden Säurehydrat, leichter noch, wenn man zugleich trockne Chlorwasserstoffsäure in den Alkohol leitet. Die neutralen Aetherarten lassen sich auch durch doppelte Zersetzung von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit dem Kalisalz anderer Säuren auf trocknem Wege darstellen. Sie sind in Wasser meistens unlöslich, ohne Zersetzung flüchtig, und ihr Aequivalent nimmt im Dampfzustande 4 Volume ein. Sie erleiden beim Zusammenkommen mit Salzen in alkoholischer Lösung keine doppelte Zersetzung, werden durch Säuren meistens nicht verändert, welche im Gegentheil ihre Entstehung begünstigen, zerfallen aber beim Kochen mit Kali, am leichtesten in alkoholischer Lösung, in Alkohol und die Säure, aus welcher sie entstanden sind.

Die Aethyloxydsäuren sind gepaarte Säuren, welche sich daher mit Basen vereinigen, ohne dass dabei das Aethyloxyd abgeschieden wird. Viele von ihnen zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in Alkohol und die Säure, aus welcher sie entstanden sind.

Neutrale zusammengesetzte Aetherarten.

253. Salpeterigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.NO_3$. Leitet man salpeterige Säure in Alkohol, so bildet sich sogleich der sogenannte Salpeteräther, welcher beim gelinden Erwärmen sich verflüchtigt und in einer Kältemischung verdichtet werden kann. Er bildet sich auch, aber gemengt mit anderen Producten, beim Erwärmen von Salpetersäure mit Alkohol. Es ist eine bei $+16^0$ siedende, dünne Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Beim Zusammenbringen mit Kalihydrat zerfällt es in salpeterigsaures Kali und Alkohol.

254. Salpetersaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.NO_5$. Mischt man Alkohol und Salpetersäure, so wird, wie oben erwähnt, beim Erwärmen ein Theil des Alkohols oxydirt, und die hierbei erzeugte salpeterige Säure verbindet sich unmittelbar mit Aethyloxyd. Zerstört man dagegen die salpeterige Säure, sobald sie sich bildet, was z. B. durch Zusatz von Harnstoff geschehen kann, so vereinigt sich die Salpetersäure mit dem Aethyloxyd. Zur Darstellung des salpetersauren Aethyloxyds erhitzt man in einer Retorte 60 Grm. Weingeist mit ebensoviel Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht und setzt etwa 1 Grm. Harnstoff hinzu. Zuerst destillirt wässeriger Weingeist über, später das salpetersaure Aethyloxyd, das man für sich auffängt. Es ist eine farb-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0180-0

lose Flüssigkeit von 1,112 specif. Gewicht bei 17°, die bei 85° siedet und einen angenehmen Geruch besitzt.

255. Kohlensaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.CO_2$, wurde bis jetzt nur durch Behandlung von oxalsaurem Aethyloxyd mit Kalium erhalten, wobei eine noch nicht genau untersuchte Verwandlung vor sich geht. Bringt man Wasser zu dem Rückstand, so scheidet sich der kohlensaure Aether als eine farblose aromatische Flüssigkeit ab, die bei 126° siedet. 1 Aeq. derselben nimmt im Dampfzustand nur 2 Volume ein, weshalb man wahrscheinlich die Formel verdoppeln muss.

256. Kieselsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O.SiO_3$ und $3\,C_4H_5O.2\,SiO_3$. Giesst man absoluten Alkohol so lange zu Chlorsilicium, als noch eine Einwirkung durch Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure sich zu erkennen giebt, und destillirt hierauf das Gemenge, so geht bei 162 bis 163° eine Flüssigkeit über, welche auf 1 Aeq. Kieselsäure 3 Aeq. Aethyloxyd enthält, während bei höherer Temperatur, namentlich zwischen 300 und 400°, eine andere Flüssigkeit überdestillirt, welche auf 2 Aeq. Kieselsäure 3 Aeq. Aethyloxyd enthält. Das drittel-kieselsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von 0,933 specif. Gewicht, die durchdringend ätherisch riecht. Das zweidrittel-kieselsaure Aethyloxyd ist gleichfalls eine wasserhelle, aber dicke Flüssigkeit von 1,079 specif. Gewicht, die bei 350° siedet. An feuchter Luft werden beide Aetherarten, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, immer dickflüssiger und zuletzt in eine glasartige ziemlich harte Masse von Kieselsäurehydrat verwandelt, welche dem Minerale Hydrophan ähnlich ist. Die Borsäure bildet mit Aethyloxyd ähnliche Verbindungen.

257. Schwefelsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.SO_3$, wird beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure mit Aethyloxyd oder Alkohol erzeugt. Man leitet die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu wasserfreiem Aether, den man mit einer Kältemischung umgiebt, und schüttelt zuletzt die syrupdicke Flüssigkeit mit Aether und Wasser, wobei das schwefelsaure Aethyloxyd von dem Aether aufgenommen und durch Verdunsten unter der Luftpumpe rein erhalten wird. Man erhält eine ölartige Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch und 1,12 specif. Gewicht, die bei der Destillation zum Theil zersetzt wird. Durch Wasser wird das schwefelsaure Aethyloxyd unter Freiwerden von Alkohol in Aethyloxydsäuren verwandelt.

258. Ameisensaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_2HO_3$. Diese dem essigsauren Methyloxyd metamere Flüssigkeit hat

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0181-6 DFG

dasselbe specif. Gewicht und denselben Siedepunkt wie letztere Flüssigkeit. Beide Aetherarten werden durch Kalihydrat zerlegt, wobei in dem ersten Falle Ameisensäure und Alkohol, in letzterem Essigsäure und Holzgeist erhalten werden, wodurch die Verschiedenheit der sonst übereinstimmenden Flüssigkeiten sich ergiebt.

259. Oxalsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_2O_3$. Der Oxaläther wird sehr leicht erhalten, wenn man eine Auflösung von Oxalsäure in wasserfreiem Alkohol längere Zeit an einem warmen Orte stehen lässt, oder auch schneller durch Destillation von 1 Thl. zweifach-kleesaurem Kali mit 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei zuerst Weingeist, dann aber Oxaläther übergeht. Der Oxaläther ist eine ölartige Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch und zusammenziehendem Geschmack, welche bei 183° siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,093. In Wasser sinkt er unter ohne sich zu lösen, zerfällt aber schon in der Kälte allmälig damit in Alkohol und Oxalsäure.

260. Essigsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_4H_3O_3$. Der Essigäther bildet sich sehr leicht schon bei der blossen Mischung von Essigsäure und Alkohol. Am reichlichsten erhält man ihn durch Destillationen von Alkohol mit essigsauren Salzen unter Zusatz von mehr Schwefelsäure als zur Sättigung der Salzbasis erforderlich ist. Er ist eine wasserhelle dünne Flüssigkeit von 0,907 specif. Gewicht bei 0°, die bei 74° siedet. Er hat einen angenehmen Geruch und löst sich in etwa 7 Thln. Wasser auf. Mit Chlorcalcium bildet er eine krystallisirende Verbindung. Er ist in dem gewöhnlichen Weinessig enthalten und theilt diesem seinen angenehmen Geruch mit.

261. Buttersaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_8H_7O_3$, und valeriansaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{10}H_9O_3$, sind ölartige Flüssigkeiten, die durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure und buttersauren oder baldriansauren Salzen erhalten werden. Sie besitzen einen angenehmen Geruch und werden daher in der Parfümerie vermischt mit Weingeist angewendet.

262. Margarinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{34}H_{33}O_3$. Die Aetherarten der fetten Säuren von höherem Aequivalent krystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur, unterscheiden sich aber sonst hinsichtlich ihrer Bildungsweise nicht von den vorhererwähnten. Der Margarinsäureäther wird am besten dargestellt, indem man in eine Auflösung von Margarinsäure in absolutem Alkohol trockne Chlorwasserstoffsäure einleitet, den Aether durch Zusatz von Wasser ausfällt und aus verdünntem Alkohol

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0182-2

umkrystallisirt. Er bildet grosse spiessförmige Krystalle von starkem Glanz, die bei 21° schmelzen.

263. Benzoësaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{14}H_5O_3$. Der Benzoëäther bildet sich leicht beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Auflösung von Benzoësäure, woraus er durch Zusatz von Wasser als eine schwere ölartige Flüssigkeit abgeschieden wird. Er hat einen schwachen Geruch, stechenden Geschmack, und ein specif. Gewicht von 1,054. Bei 209° destillirt er ohne Zersetzung über.

264. Salicylsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{14}H_5O_5$, wird durch Destillation von Alkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure, als eine farblose, schwere ölartige Flüssigkeit erhalten, die bei 225° siedet. Wie die entsprechende Methylverbindung verbindet sich auch diese Aetherart mit 1 Aeq. Metalloxyd zu eigenthümlichen Salzen.

265. Milchsaures Aethyloxyd: $2C_4H_5O . C_{12}H_{10}O_{10}$. Die Milchsäure, als zweibasische Säure, vereinigt sich mit 2 Aeq. Aethyloxyd, wenn man milchsauren Kalk mit äthyloxydschwefelsaurem Kali mischt und erhitzt: $2CaO . C_{12}H_{10}O_{10} + 2(KO . C_4H_5O . 2SO_3) = 2(CaO . SO_3) + 2(KO . SO_3) + 2C_4H_5O . C_{12}H_{10}O_{10}$. Der Milchsäureäther ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischt und schnell eine saure Reaction annimmt. Mit Chlorcalcium vereinigt er sich zu farblosen Krystallnadeln von der Formel: $2C_4H_5O . C_{12}H_{10}O_{10} + CaCl$.

Aethyloxydsäuren.

266. Aethyloxyd-Schwefelsäure: $HO . C_4H_5O . 2SO_3$. Diese auch Weinschwefelsäure oder Aetherschwefelsäure genannte Säure bildet sich, so oft Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommt. Durch Neutralisation mit einer Basis stellt man zuerst ein äthyloxydschwefelsaures Salz dar, und scheidet aus diesem die Aethyloxyd-Schwefelsäure durch Zusatz von Schwefelsäure ab. Durch Verdunsten im luftleeren Raum erhält man endlich Aethyloxydschwefelsäure als eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von 1,317 specif. Gewicht. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, zerfällt aber damit schnell in Alkohol und freie Schwefelsäure. Die Aethyloxyd-Schwefelsäure bildet mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale lösliche Salze. Am leichtesten stellt man das Kalk-, Baryt- oder Bleisalz dar, indem man zu dem Gemenge

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0183-8 DFG

gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, welches sich bei dem Mischen auf etwa 60—70° erwärmt hat, zuerst Wasser, und hierauf kohlensauren Kalk, Baryt oder Bleioxyd setzt. Die in der Mischung vorhandene freie Schwefelsäure scheidet sich in Verbindung mit diesen Basen ab, während die Aethyloxyd-Schwefelsäure ein lösliches Salz bildet, das durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Die äthyloxydschwefelsauren Salze verändern sich in alkalisch reagirender Lösung nicht, sobald aber die Lösung durch die Gegenwart einer freien Säure eine saure Reaction hat, so zerfallen sie bei dem Abdampfen in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Mit Ausnahme der Alkalisalze werden die übrigen Salze in gleicher Weise zersetzt, wenn man sie in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Aethyloxydschwefelsaurer Kalk: $CaO.C_4H_5O.2SO_3 + 2HO$. Dieses Kalksalz, dessen Darstellung vorher erwähnt ist, krystallisirt in wasserhellen, perlglänzenden, vierseitigen Tafeln, die über Schwefelsäure im luftleeren Raum 2 Aeq. Krystallwasser verlieren. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Fällt man aus seiner wässerigen Lösung den Kalk durch kohlensaures Kali, so bildet sich äthyloxydschwefelsaures Kali, das durch Eindampfen in grossen wasserhellen Tafeln von der Formel $KO.C_4H_5O.2SO_3$ erhalten wird, die in Wasser äusserst leicht löslich sind.

267. Die Salze der Aethyloxydschwefelsäure setzen sich mit anderen Salzen, mit denen man sie trocken mischt und erhitzt, oder in concentrirter Lösung erwärmt, in der Weise um, dass ein Austausch der Säuren stattfindet, ähnlich wie bei unorganischen Salzen; so giebt äthyloxydschwefelsaures Kali mit essigsaurem Kali erwärmt, schwefelsaures Kali und essigsaures Aethyloxyd: $KO.C_4H_5O.2SO_3 + KO.C_4H_3O_3 = 2(KO.SO_3) + C_4H_5O.C_4H_3O_3$. Erhitzt man dagegen die äthyloxydschwefelsauren Salze für sich, so destillirt eine schwere, ölartige Flüssigkeit über, die man schweres Weinöl genannt hat, und die ihrer Zusammensetzung $C_4H_5O.SO_3 + C_4H_4.SO_3$ nach als eine Verbindung von schwefelsaurem Aethyloxyd mit schwefelsaurem Aetherol (C_4H_4) betrachtet werden kann. Beim Erwärmen mit Wasser oder Kali scheidet das schwere Weinöl ein auf Wasser schwimmendes Oel ab, das man leichtes Weinöl oder Aetherol (C_4H_4) genannt hat. Das Aetherol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 280° kocht. Sie ist dem ölbildenden Gas isomer (wahrscheinlich polymer). Beim Aufbewahren in der Kälte verwandelt sich das Aetherol in eine krystallinische Masse, die erst bei 110° schmilzt und bei 260°

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0184-3 DFG

sublimirt. Man hat diesen dem Aetherol isomeren Stoff Aetherin genannt.

Isäthionsäure: $HO.C_4H_5O.2SO_3$.

268. Diese der Aethyloxydschwefelsäure isomere Säure entsteht neben ersterer Säure bei der Zersetzung des schwefelsauren Aethyloxyds (257.) durch Wasser. Sie bildet sich auch aus ölbildendem Gas, wenn dieses zuerst mit wasserfreier Schwefelsäure, und hierauf mit Wasser zusammengebracht wird. Wir wollen die letztere Entstehung der Säure aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol oder ölbildendem Gas etwas genauer verfolgen. Stellt man in eine verschliessbare Flasche, worin man wasserfreie Schwefelsäure gesammelt hat, ein weites Glasrohr mit wasserfreiem Alkohol gefüllt, so absorbirt letzterer allmälig den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure und verwandelt sich zuletzt in eine Krystallmasse, die man auf unglasirtem Porzellan in dem luftleeren Raume trocknet. Man erhält so das Carbyl-Sulfat, $C_4H_4.4SO_3$; dasselbe löst sich in wasserfreiem Alkohol und Aether auf, kann aber daraus nicht wieder krystallinisch erhalten werden. Dieselben Krystalle bilden sich beim Zusammenkommen von wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gas. Lässt man das Carbyl-Sulfat an feuchter Luft allmälig Wasser anziehen, so nimmt dasselbe 3 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Aethionsäure, $2HO.C_4H_5O.4SO_3$. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt bildet sich löslicher äthionsaurer Baryt, den man aus der concentrirten Lösung durch Zusatz von Weingeist abscheidet. Der äthionsaure Baryt, $2BaO.C_4H_5O.4SO_3$, bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in 10 Thln. Wasser löslich ist. Durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kali erhält man daraus äthionsaures Kali, $2KO.C_4H_5O.4SO_3$, welches leicht krystallisirt. Beim Kochen der Lösungen der vorhergehenden Salze, leichter noch beim Erwärmen der freien Aethionsäure, zerfällt dieselbe in freie Schwefelsäure und in Isäthionsäure, $HO.C_4H_5O.2SO_3$, welch letztere Säure in wässeriger Lösung selbst beim Kochen keine Zersetzung erleidet. Neutralisirt man daher die durch Auflösen von Carbyl-Sulfat in Wasser erhaltene saure Flüssigkeit nach längerem Kochen mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und bei dem Abdampfen krystallisirt isäthionsaurer Baryt, $BaO.C_4H_5O.2SO_3$, in kleinen Blättchen, die sehr leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich sind. Sie schmelzen bei 320° ohne Gewichtsverlust. Durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0185-9

Zersetzung des Barytsalzes mit kohlensaurem Kali erhält man isäthionsaures Kali, das in rhombischen Säulen krystallisirt und erst bei 350° sich zu zersetzen anfängt. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich. Die Isäthionsäure unterscheidet sich von der ihr isomeren Aethyloxydschwefelsäure besonders dadurch, dass sie beim Kochen keine Zersetzung erleidet, und dass man aus ihr keinen Alkohol wieder erhalten kann.

Aethyloxyd-Phosphorsäuren.

269. Bringt man wasserfreie Phosphorsäure mit Aether oder Alkohol allmälig zusammen, indem man den Dampf des Alkohols durch die Phosphorsäure absorbiren lässt, so bildet sich eine Verbindung von Phosphorsäure mit Aethyloxyd, welche bei Zusatz von Wasser sich löst, und mit Bleioxyd gesättigt ein lösliches Bleisalz der Biätherphosphorsäure liefert.

Die Biätherphosphorsäure, $HO.2C_4H_5O.PO_5$, wird aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und durch Eindampfen als eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten. Das biätherphosphorsaure Bleioxyd krystallisirt in seideglänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $PbO.C_4H_5O.PO_5$, schmilzt bei 180° und liefert in höherer Temperatur eine ätherisch riechende Flüssigkeit von neutralem phosphorsaurem Aethyloxyd, $3C_4H_5O.PO_5$. Diese Zersetzung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$2(PbO.2C_4H_5O.PO_5) = 3C_4H_5O.PO_5 + 2PbO.C_4H_5O.PO_5.$$

Als Rückstand bleibt hierbei das Bleisalz einer neuen Säure, welche man Aetherphosphorsäure nennt. Die Aetherphosphorsäure bildet sich auch leicht beim Vermischen von Alkohol mit syrupdicker Phosphorsäure. Die Mischung wird kurze Zeit erwärmt, dann mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Aus der kochend filtrirten Flüssigkeit krystallisirt der ätherphosphorsaure Baryt, $2BaO.C_4H_5O.PO_5 + 12HO$, in farblosen sechsseitigen Säulen. Er ist in kochendem Wasser schwieriger löslich als in kaltem, so dass die kaltgesättigte Lösung beim Kochen einen Niederschlag bildet. Das ätherphosphorsaure Bleioxyd, $2PbO.C_4H_5O.PO_5$, ist in Wasser fast unlöslich.

Diese drei verschiedenen Verbindungen der Phosphorsäure mit Aethyloxyd entsprechen den drei verschiedenen Salzreihen der Phosphorsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0186-5

Aethyloxyd-Weinsäure: $HO . C_4H_5O . C_8H_4O_{10}$.

270. Die Aetherweinsäure bildet sich bei dem Auflösen von Weinsäure in wasserfreiem Alkohol in der Wärme, und wird von der beigemengten Weinsäure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt getrennt. Es scheidet sich hierbei unlöslicher weinsaurer Baryt ab, und die filtrirte Flüssigkeit, welche ätherweinsauren Baryt gelöst enthält, giebt beim Verdunsten dieses Salz in perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln von der Formel: $BaO . C_4H_5O . C_8H_4O_{10}$. Die Lösung dieses Salzes giebt, wenn man den Baryt mit Schwefelsäure ausfällt, beim Verdunsten die Aetherweinsäure in farblosen rhombischen Prismen krystallisirt. Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether, von starksaurem Geschmack. Schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Weinsäure und Alkohol. Die Traubensäure, sowie die Antiweinsäure verhalten sich in gleicher Weise gegen Alkohol.

Aethyloxyd-Sulfokohlensäure: $HO . C_4H_5O . 2CS_2$.

271. Diese Säure, welche man auch Xanthogensäure nennt, wird in Verbindung mit Kali durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff erhalten, wobei das Kalisalz sich augenblicklich in feinen seideglänzenden Nadeln abscheidet. Das xanthogensaure Kali, $KO . C_4H_5O . 2CS_2$, löst sich in Wasser leicht auf, weniger in Alkohol. Durch Zusatz von Kupferoxydlösung erhält man einen gelben flockigen Niederschlag von xanthogensaurem Kupferoxydul, $Cu_2O . C_4H_5O . 2CS_2$, während die Flüssigkeit andere Producte gelöst behält. Die Xanthogensäure scheidet man aus dem Kalisalze durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als eine farblose ölartige Flüssigkeit ab, welche in Wasser untersinkt. Beim gelinden Erwärmen wird sie in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerlegt. Diese Säure bildet ein merkwürdiges Beispiel der Verbindung einer Sauerstoffbasis mit einer Sulfosäure. Sie bildet mit den Basen meist gelbgefärbte Salze; nur die Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich.

272. Die Verwandlungen des Kalisalzes der Säure durch Jod sind von Interesse. Vermischt man beide Stoffe in weingeistiger Lösung, so scheidet sich Jodkalium ab und die Flüsigkeit hinterlässt bei dem Verdunsten Krystalle von der Formel: $C_4H_5O . C_2S_4O$. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$KO . C_4H_5O . 2CS_2 + J = KJ + C_4H_5O . C_2S_4O.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0187-1 DFG

Wird letztere Verbindung in einer Retorte erhitzt, so destillirt unter Entwickelung von Kohlenoxydgas eine Flüssigkeit von der Formel $C_4H_5O.CS_2$, also Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd, über, während in der Retorte Schwefel zurückbleibt. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$C_4H_5O.C_2S_4O = C_4H_5O.CS_2 + CO + 2S.$$

Dieselbe Verbindung erhält man unmittelbar durch Behandlung von xanthogensaurem Kali mit Jod in der Wärme. Das Schwefelkohlenstoff-Aethyloxyd ist ein gelbliches Oel von starkem, unangenehmem Geruch, das bei 220° siedet. In Wasser ist es unlöslich und sinkt darin unter.

Aethyldithionsäure: $HO.C_4H_5.S_2O_5$.

273. Die Aethyldithionsäure, welche sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Sauerstoff von der Aethyloxydschwefelsäure unterscheidet, wird durch Oxydation des Zweifach-Schwefeläthyls, des Mercaptans und des Schwefelcyanmethyls mittelst Salpetersäure erhalten. Man kann diese Säure entweder als eine mit Aethyl gepaarte Unterschwefelsäure, oder auch als zweifachschwefligsaures Aethyloxyd, $HO.C_4H_5O.2SO_2$, betrachten, in welchem Falle sie den Namen Aetherschwefligesäure erhalten würde.

Hat man die Salpetersäure mit einem der vorhererwähnten Körper erwärmt, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln, und zuletzt die Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, so stellt man durch Neutralisation mit kohlensaurem Bleioxyd zuerst das Bleisalz der Säure, $PbO.C_4H_5.S_2O_5$, dar, welches im Wasser gelöst bleibt und durch Abdampfen in farblosen Blättern erhalten wird. Das Bleisalz giebt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Aethyldithionsäure, die durch Eindampfen ihrer Lösung als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird, welche nach längerer Zeit sich häufig in Krystalle verwandelt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich und von unangenehm saurem Geschmack. Die äthyldithionsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, krystallisirbar, und vertragen eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung. Schmilzt man sie mit Kalihydrat, so erhält man gleiche Aequivalente von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali, wodurch die Gegenwart von Unterschwefelsäure in dem Salz wahrscheinlich gemacht wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0188-7

Haloïdverbindungen des Aethyls.

Aethylchlorür: C_4H_5Cl.

274. Die Chlorwasserstoffsäure setzt sich mit dem Alkohol in Chloräthyl und Wasser um:

$$C_4H_5O.HO + HCl = C_4H_5Cl + 2HO.$$

Damit diese Umwandlung vollständig sei, ist es nöthig, das frei werdende Wasser fortwährend wegzunehmen. Am besten stellt man das Chloräthyl durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure dar, wobei das Chloräthyl sich verflüchtigt, und nachdem es durch lauwarmes Wasser von beigemengtem Chlorwasserstoffgas befreit ist, in einer Kältemischung verdichtet wird.

Das Chloräthyl ist eine äusserst flüchtige, farblose Flüssigkeit von 0,874 specif. Gewicht. Es siedet bei $+ 12^0,5$. Es lässt sich leicht entzünden und brennt mit grünlich gesäumter Flamme. Ein Aequivalent Chloräthyl liefert 4 Volume Dampf.

In Wasser ist es nur wenig löslich, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Aethylbromür: C_4H_5Br.

275. Das Aethylbromür wird leicht aus einer Mischung von Weingeist und Brom erhalten, zu welcher man nach und nach kleine Stücke von Phosphor bringt. Man destillirt und fällt das Bromäthyl durch Zusatz von Wasser aus dem Destillate. Das Bromäthyl ist eine wasserhelle, sehr flüchtige Flüssigkeit von 1,40 specif. Gewicht, die stark ätherisch riecht und süsslich schmeckt.

Aethyljodür: C_4H_5J.

276. Zur Darstellung von Jodäthyl löst man Jod in absolutem Alkohol auf, bringt ein Stück Phosphor hinzu, und wartet bis eine Entfärbung stattgefunden hat, worauf man wieder Jod hinzusetzt, und so allmälig beträchtliche Mengen von Jod mit dem Aethyl verbindet. Durch Schütteln mit Wasser und Destillation reinigt man das Jodäthyl.

Jod und Phosphor bilden mit dem Wasser des Alkohols Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, welche letztere mit dem Aethyloxyd sich in Wasser und Jodäthyl umsetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0189-5 DFG

Das Jodäthyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,946 specif. Gewicht bei 16°; es siedet bei 72°. In Wasser ist es nur wenig löslich, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar.

277. Chlor-, Brom- und Jodäthyl zeigen viele Aehnlichkeit in ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien. Sie liefern, wenn man sie mit Kalikalk erhitzt, ölbildendes Gas, C_4H_4, nach der Gleichung:

$$C_4H_5Cl + KO = C_4H_4 + KCl + HO.$$

Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, werden sie dagegen in Alkohol und Chlor-, Brom- oder Jodkalium verwandelt:

$$C_4H_5Cl + HO.KO = C_4H_6O_2 + KCl.$$

Cyanäthyl: $C_4H_5Cy = C_6H_5N$.

278. Das Aethylcyanür stellt man durch Erhitzen von Cyankalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali dar, wobei es, gewöhnlich verunreinigt mit anderen Körpern, überdestillirt, von welchen es durch Schütteln mit Wasser und Rectification befreit wird. Das reine Cyanäthyl besitzt einen nicht unangenehm ätherischen Geruch, siedet bei 88° und löst sich in Wasser in geringer Menge auf, schwieriger in Kochsalzlösung. Durch Säuren, sowie durch die Alkalien wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak zerlegt: $C_6H_5N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3$.

Das Cyanäthyl verhält sich daher wie das Nitril der Propionsäure, mit dem es in der That identisch ist, so dass man es auch durch Destillation von propionsaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten hat. Kalium greift das Cyanäthyl heftig an und verwandelt sich in Cyankalium. Die Gegenwart von Kalihydrat, mit dem die Kaliumstücke gewöhnlich überzogen sind, bewirkt, dass sich hierbei kein Aethyl, sondern Aethylwasserstoff, C_4H_6, entwickelt; gleichzeitig entsteht hierbei Cyanäthin (379.).

Schwefelcyanäthyl: $C_4H_5 . CyS_2 = C_6H_5N\dot{S}_2$.

279. Dasselbe wird durch Destillation der concentrirten Lösung von äthyloxydschwefelsaurem Baryt und Schwefelcyankalium erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,02 specif. Gewicht, die bei 146° siedet und nach Knoblauch riecht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0190-8 DFG

Schwefelverbindungen des Aethyls.

280. Einfach-Schwefeläthyl, C_4H_5S, wird durch Einleiten von Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium bei dem Erwärmen erhalten, wobei das Schwefeläthyl mit Weingeist gemengt überdestillirt und durch Zusatz von Wasser als eine leichte Oelschicht abgeschieden wird. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, siedet bei 73° und hat ein specif. Gewicht von 0,825.

281. Zweifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_2$, und Dreifach-Schwefeläthyl, $C_4H_5S_3$, entstehen bei der Destillation von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit Zweifach- oder Dreifach-Schwefelkalium, wobei sie in Form von gelben Oeltropfen überdestilliren. Das reine Zweifach-Schwefeläthyl ist indessen eine farblose Flüssigkeit von widrig knoblauchartigem Geruch, die bei 151° siedet und fast ebenso schwer wie Wasser ist.

282. Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl oder Mercaptan, $HS.C_4H_5S$. Diese dem Alkohol in gewisser Beziehung correspondirende Flüssigkeit entsteht durch doppelte Zersetzung von äthyloxydschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: $KO.C_4H_5O.2SO_3 + KS.HS = 2(KOSO_3) + C_4H_6S_2$. Am besten stellt man das Mercaptan durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff, und Destillation der Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von äthyloxydschwefelsaurem Kali dar, wobei es als eine leichte Schicht auf dem mit übergehenden Wasser schwimmt. Um es ganz rein zu erhalten, stellt man zuerst durch Digeriren mit Quecksilberoxyd Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl dar, und behandelt dieses mit trocknem Schwefelwasserstoffgas, wobei Schwefelquecksilber zurückbleibt und das Mercaptan überdestillirt. Das Mercaptan ist eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,835 specif. Gewicht, die bei 36° siedet. Bei raschem Verdunsten derselben an der Luft erstarrt der Rest durch die Verdunstungskälte zu einer blättrigen Krystallmasse. Es besitzt einen durchdringenden knoblauchartigen Geruch und Geschmack, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit vielen Metalloxyden bildet es unter Abscheidung von Wasser, Schwefeläthyl-Schwefelmetalle (Mercaptide genannt), am leichtesten mit Quecksilber und mit Gold (daher der Namen Mercaptan von *Mercurio aptum*).

Das Schwefelquecksilber-Schwefeläthyl, $HgS.C_4H_5S$, auch Quecksilbermercaptid genannt, wird durch Zusam-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0191-4 DFG

menbringen von Quecksilberoxyd und Mercaptan in einem durch Eis kalt gehaltenem Gefäss dargestellt, und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättern, die bei 86° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. In Wasser ist es unlöslich. Eine ähnliche Goldverbindung von der Formel: $AuS.C_4H_5S$ fällt beim Vermischen verdünnter alkoholischer Lösungen von Mercaptan und Goldchlorid als eine weisse, breiartige Masse nieder. Das Kaliummercaptid lässt sich nicht unmittelbar aus Mercaptan und Kali darstellen, bildet sich aber bei dem Behandeln von Mercaptan mit Kalium, wobei es sich in weissen Krystallen abscheidet.

Man kennt den Schwefelverbindungen entsprechende Selenverbindungen, welche man durch Destillation von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit Selenkalium oder Selenwasserstoff-Selenkalium erhält.

Die Verbindungen des Aethyls mit den Metallen, sowie mit Tellur und einigen anderen Körpern, welche sich wie gepaarte Radicale verhalten und in Verbindung mit Sauerstoff Basen bilden, werden erst später beschrieben werden.

Einwirkung des Chlors auf die Aethylverbindungen.

Einwirkung des Chlors auf Aethyloxyd.

283. Der Aether wird durch Chlor mit Lebhaftigkeit angegriffen, er erwärmt sich bedeutend und bei raschem Zutritt von Chlor schwärzt er sich oder entzündet sich sogar, besonders im Sonnenlicht. Lässt man die Einwirkung zuerst im Dunkeln stattfinden und sorgt dafür, dass stets der Aether im Ueberschuss vorhanden ist, so bildet sich zuerst Monochloräthyloxyd, C_4H_4ClO, eine bei 180° siedende Flüssigkeit. Es wird hierbei eine grosse Menge von Chlorwasserstoffsäure frei, welche sich mit dem Aethyloxyd in Chloräthyl und Wasser umsetzt. Leitet man fortwährend in zerstreutem Licht in die Flüssigkeit, in welcher sich das Monochloräthyloxyd gebildet hat, Chlorgas ein, so wird ein weiteres Aequivalent Wasserstoff durch Chlor substituirt, und es entsteht eine Flüssigkeit von der Formel: $C_4H_3Cl_2O$, welche wir schon als Acetyloxybichlorid (122.) kennen gelernt haben. Hierbei ist das Aethyl durch Entziehung von 2 Aeq. Wasserstoff in Acetyl übergegangen. Die Einwirkung des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0192-0

Chlors bleibt indessen im Sonnenlicht hierbei nicht stehen; durch fortgesetztes Einleiten von Chlorgas erhält man an Chlor stets reichere und an Wasserstoff ärmere Verbindungen und als letztes Product, welches durch einen Ueberschuss von Chlor erzeugt wird, tritt der Perchloräther, C_4Cl_5O auf, welcher den rationellen Namen Trichloracetyloxybichlorid, $(C_4Cl_3)\left.\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ erhalten hat. Derselbe stellt weisse Krystalle dar, die bei 69° schmelzen und beim Erhitzen auf 300° eine Zersetzung erleiden, wobei Trichloracetylbioxychlorid und Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff auftreten:

$$2(C_4Cl_5O) = C_4Cl_4O_2 + 2C_2Cl_3.$$

Das Trichloracetylbioxychlorid, $(C_4Cl_3)\left.\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, welches hierbei erhalten wird, führt auch den Namen Chloraldehyd, weil es, seiner Formel nach, als gechlorter Aldehyd sich betrachten lässt. Durch Destillation lässt es sich von dem gleichzeitig gebildeten Chlorkohlenstoff trennen. Es ist eine klare, an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, die bei 118° siedet und 1,603 specif. Gewicht besitzt.

Behandelt man den Perchloräther in alkoholischer Lösung mit Schwefelkalium, so bildet sich neben Chlorkalium eine Flüssigkeit von der Formel C_4Cl_3O, welche hiernach Trichloracetyloxyd genannt werden muss. Sie fällt auf Zusatz von Wasser als ein schweres Oel nieder, das bei 210° siedet. Durch trocknes Chlorgas, sowie durch Brom, erhält man daraus Trichloracetyloxybichlorid oder Trichloracetyloxybibromid.

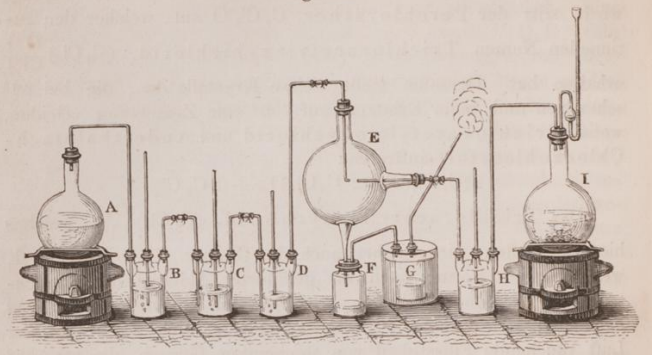
Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür.

284. Chlor und Chloräthyl wirken in zerstreutem Licht nicht auf einander ein, aber im Sonnenlicht tritt unter Wärmeentwickelung eine lebhafte Zersetzung ein, bei welcher neben Chlorwasserstoffsäure substituirte Chlorverbindungen entstehen, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Chlors wechselt. Um die Einwirkung regeln zu können, wendet man zweckmässig folgenden Apparat an, (Fig. 26, s. f. S.). In dem Kolben *A* entwickelt man durch Erhitzen einer Mischung von Alkohol und rauchender Chlorwasserstoffsäure Chloräthyl, welches man in der Flasche *B* mit Wasser wäscht, in *C* durch concentrirte Schwefelsäure und endlich noch durch die mit Wasser gefüllte Flasche *D* leitet. In *E* trifft das Chloräthyl mit Chlorgas zusammen, das man aus dem Kolben *I* entwickelt und in *H* mit Wasser gewaschen hat. Die durch die Einwirkung beider

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0193-6

Gase entstehenden Producte verdichten sich zum Theil zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in das Gefäss *F* rinnt, während die

Fig. 26.



flüchtigeren Producte in der kalt gehaltenen Flasche *G* sich ansammeln, aus welcher das gebildete Chlorwasserstoffgas entweicht. Der Ballon *E* muss wenigstens zu Anfang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt sein. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so bedarf es nicht weiter des Lichtes zur Fortsetzung derselben. Sorgt man dabei dafür, dass das Chloräthyl stets im Ueberschusse vorhanden ist, so bildet sich hauptsächlich Monochloräthylchlorür, $C_4 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$, welches in der Flasche *G* sich verdichtet, während die chlorreicheren Producte in *F* zurück bleiben. Das Monochloräthylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 64° siedet. Sie wird durch Kali nicht verändert und selbst metallisches Kalium behält darin seinen Metallglanz unverändert.

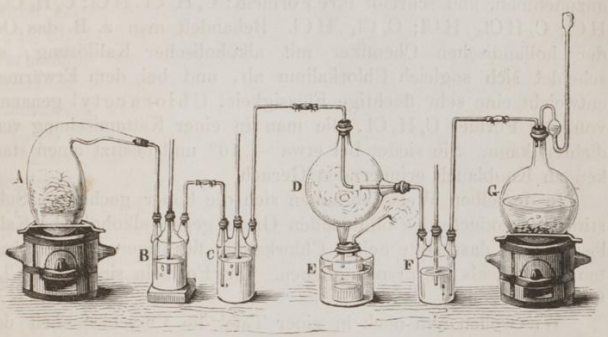
Durch successive Behandlung der vorhergehenden Verbindung mit Chlorgas im Sonnenlicht wird in derselben ein Aequivalent Wasserstoff nach dem anderen durch Chlorgas vertreten, so dass nach und nach die Verbindungen $C_4 H_3 Cl_3$, $C_4 H_2 Cl_4$, $C_4 H Cl_5$ und zuletzt $C_4 Cl_5$ entstehen. Alle diese Verbindungen gehören indessen wahrscheinlich nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an. Wir haben daher die erste derselben, $C_4 H_3 Cl_3$, schon (121.) als Acetylchlorid beschrieben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0194-2

Einwirkung des Chlorgases auf ölbildendes Gas.

285. Das ölbildende Gas, C_4H_4, welches aus dem Alkohol durch Entziehung von 2 Aeq. Wasser entsteht, liefert bei der Behandlung mit Chlorgas eine Reihe von Producten, die den aus Chloräthyl erhaltenen Producten isomer ist. Zu ihrer Darstellung wendet man zweckmässig folgenden Apparat an In der Retorte *A* (Fig. 27) entwickelt man aus einem Gemisch von Alkohol und

Fig. 27.



Schwefelsäure ölbildendes Gas, befreit dasselbe in *B* durch concentrirte Schwefelsäure von Alkohol- und Aetherdämpfen und leitet dasselbe in *C* noch durch Kalilauge, welche beigemengte schweflige Säure und Kohlensäure zurückhält. In dem Kolben *G* entwickelt man das Chlorgas und wäscht dasselbe in *F* mit Wasser. Sobald beide Gase in dem Ballon *D* sich mischen, verbinden sie sich zu einer Flüssigkeit, die in Tropfen in die kaltgehaltene Flasche *E* rinnt. Die darin sich sammelnde Flüssigkeit ist schon lange unter dem Namen: Flüssigkeit der holländischen Chemiker bekannt, weil sie von einer Gesellschaft holländischer Chemiker entdeckt wurde. Sie besitzt die Formel $C_4H_4Cl_2$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, 1,280 specif. Gewicht, die bei 84,5° siedet. Durch die Einwirkung des Chlorgases im Sonnenlicht erleidet die vorhergehende Verbindung eine weitere Veränderung, indem nach und nach 1 Aeq. Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor darin substituirt wird, wodurch Stoffe von folgenden Formeln erhalten werden: $C_4H_3Cl_3$; $C_4H_2Cl_4$;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0195-8 DFG

$C_4 H Cl_5$; $C_4 Cl_6$. Alle diese Verbindungen mit Ausnahme der letzten, welche mit dem letzten Product der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür identisch ist, sind wesentlich verschieden von den früher erwähnten isomeren Körpern, indem sie nicht nur andere Siedepunkte, sondern auch anderes chemisches Verhalten zeigen. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung wird denselben 1 Aeq. Chlorwasserstoff entzogen, wodurch sie in neue Verbindungen von niederem Aequivalente übergehen. Man hat hiernach Chlorwasserstoffsäure in näherer Verbindung in ihnen anzunehmen, und schreibt ihre Formeln: $C_4 H_3 Cl . H Cl$; $C_4 H_2 Cl_2 . H Cl$; $C_4 H Cl_3 . H Cl$; $C_4 Cl_4 . H Cl$. Behandelt man z. B. das Oel der holländischen Chemiker mit alkoholischer Kalilösung, so scheidet sich sogleich Chlorkalium ab, und bei dem Erwärmen entweicht eine sehr flüchtige Flüssigkeit, Chloracetyl genannt, von der Formel $C_4 H_3 Cl$, die man in einer Kältemischung verdichten kann. Sie siedet bei etwa — 10° und besitzt einen starken an Knoblauch erinnernden Geruch.

In derselben Weise verhalten sich die höher gechlorten Substitutionsproducte des ölbildenden Gases gegen alkoholische Kalilösung, so dass stets neben Chlorkalium flüchtigere Stoffe erhalten werden, als die ursprünglichen. Ihre Formeln sind: $C_4 H_2 Cl_2$; $C_4 H Cl_3$; $C_4 Cl_4$.

Wir wollen nun noch in einer Tafel die Verschiedenheit der Eigenschaften beider isomeren Reihen deutlicher hervorheben.

Empirische Formel.	Producte aus Chloräthyl.		Producte aus ölbildendem Gas.	
	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Siedepunkt.	Spec. Gew.
$C_4 H_4 Cl_2$ . . .	64°	1,174	82,°5	1,256
$C_4 H_3 Cl_3$ . . .	75°	1,372	115°	1,422
$C_4 H_2 Cl_4$ . . .	102°	1,530	135°	1,576
$C_4 H Cl_5$ . . .	146°	1,644	153°	1,619
$C_4 Cl_6$ . . .	180°	—	180°	—

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0196-4 DFG

Einwirkung des Chlors auf die zusammengesetzten Aetherarten.

286. Das Chlor verhält sich gegen diese in ähnlicher Weise, wie gegen die vorhergehenden Stoffe, indem es in ihnen Wasserstoff entzieht, der durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Als letztes Product wird häufig ein Körper erhalten, in welchem sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor vertreten ist.

Das essigsaure Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_4 H_3 O_3$, wird durch Einwirkung des Chlors zuerst in Bichloressigäther, $C_4 H_3 Cl_2 O . C_4 H_3 O_3$, verwandelt, ein Körper, den man als eine Verbindung von Essigsäure mit Acetyloxybichlorid betrachten kann, da er mit alkoholischer Kalilösung essigsaures Kali und Chlorkalium liefert:

$$C_4 H_3 Cl_2 O . C_4 H_3 O_3 + 4 K O = 2 (K O . C_4 H_3 O_3) + 2 K Cl.$$

Lässt man dagegen das Chlor im Ueberschuss und im starken Sonnenlicht einwirken, so erhält man den Perchloressigäther, $C_4 Cl_5 O . C_4 Cl_3 O_3$. Dieser ist ein farbloses Oel von 1,79 specif. Gewicht bei 25°, der bei 245° unter anfangender Zersetzung siedet. Leitet man den Dampf durch eine auf 400° erhitzte Glasröhre, so verwandelt sich dasselbe ohne Aenderung der Zusammensetzung in den früher beschriebenen Chloraldehyd (283.), $C_8 Cl_8 O_4 = 2 (C_4 Cl_4 O_2)$. Mit Kalilauge zerfällt der Aether rasch in trichloressigsaures Kali und Chlorkalium, $C_8 Cl_8 O_4 + 4 K O = 2 (K O . C_4 Cl_3 O_3) + 2 K Cl$. Dieses Verhalten zeigt, dass derselbe als eine Verbindung von Trichloressigsäure mit Trichloracetyloxybichlorid betrachtet werden muss.

Der Oxaläther, $C_4 H_5 O . C_2 O_3$, wird durch Chlor im Sonnenlicht und bei gleichzeitigem Erwärmen in Perchloroxaläther, $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3$, verwandelt, der in farblosen vierseitigen Tafeln krystallisirt, bei 144° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt, wobei Chloraldehyd, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd entstehen:

$$C_6 Cl_5 O_4 = C_4 Cl_4 O_2 + C Cl O + C O.$$

Durch Kali wird derselbe in oxalsaures Kali, trichloressigsaures Kali und Chlorkalium verwandelt: $C_6 Cl_5 O_4 + 4 K O = K O . C_2 O_3 + K O C_4 Cl_3 O_3 + 2 K Cl$.

Einwirkung des Chlors auf Alkohol.

287. Das Chlor wirkt sehr lebhaft auf Alkohol ein und liefert sehr verschiedenartige Producte, je nachdem der Alkohol mehr oder weniger wasserhaltig ist. Leitet man trocknes Chlor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0197-0 DFG

gas in absoluten Alkohol, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, und als letztes Product bildet sich vorzugsweise Trichloracetyloxydhydrat oder Chloral, $HO.C_4Cl_3O$, was wir schon früher beschrieben haben. Die gleichzeitig gebildete Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich mit einem Theil des Alkohols unter Abscheidung von Wasser zu Chloräthyl, welches durch Chlor in die oben erwähnten Substitutionsproducte und zuletzt in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff verwandelt wird. Bei Gegenwart von Wasser wird der Alkohol zum Theil auch zuerst in Aldehyd und später in Essigsäure verwandelt, $C_4H_6O_2 + 2HO + 4Cl = C_4H_4O_4 + 4HCl$. Die Essigsäure erleidet aber durch Chlor die früher erwähnte Umwandlung in Chloressigsäure. Dies sind noch nicht alle Producte, welche sich hierbei bilden. In der That vereinigt sich ein Theil der Essigsäure, sowie der gechlorten Essigsäure mit Aethyloxyd zu Aetherarten, welche durch Chlor weiter die oben erwähnten Substitutionsproducte liefern können. Man sieht hieraus, wie zahlreich die Producte der Einwirkung von Chlor auf einen einzigen Körper sein können.

Butyloxydhydrat (Butylalkohol), $HO.C_8H_9O$.

288. Der Butylalkohol wurde erst kürzlich als ein in geringer Menge in dem Kartoffelfuselöl vorkommender Stoff entdeckt. Destillirt man dasselbe und sammelt die zwischen 108 und 118° übergehenden Theile für sich auf, kocht sie zur Zerstörung zusammengesetzter Aetherarten mit Kali und fängt bei einer neuen Destillation das bei 112° Uebergehende für sich auf, so erhält man den Butylalkohol als eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, und einen dem Amylalkohol ähnlichen unangenehmen Geruch besitzt. Durch schmelzendes Kalihydrat wird derselbe unter Entwickelung von Wasserstoff in buttersaures Kali verwandelt, $C_8H_{10}O + HO.KO = KO.C_8H_7O_3 + 4H$. Das in diesem Alkohol mit Wasser und Sauerstoff verbundene Radical Butyl ist schon früher durch Zersetzung der Baldriansäure mittelst des galvanischen Stromes erhalten worden (136.). Man kennt bis jetzt nur wenige andere Verbindungen desselben Radicals. Durch Vermischen des Butylalkohols mit concentrirter Schwefelsäure stellt man die Butyloxydschwefelsäure dar, welche mit Kali neutralisirt, beim Abdampfen Krystalle von butyloxydschwefelsaurem Kali, $KO.C_8H_9O.2SO_3$, liefert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0198-6 DFG

Amylalkohol (Amyloxydhydrat): $HO . C_{10} H_{11} O$.

289. Diese Alkoholart bildet den Hauptbestandtheil des bei dem Rectificiren des Kartoffel- oder Kornbranntweins als Nebenproduct erhaltenen Fuselöls. Dasselbe destillirt hierbei zuletzt über, und wird in den Branntweinbrennereien für sich aufgefangen. Dieses rohe Fuselöl, welches neben Amylalkohol namentlich auch Weingeist und freie Säuren enthält, wird durch Schütteln mit Wasser, dem man etwas Kali zugesetzt hat, von Weingeist und Säuren befreit und zuletzt rectificirt. Die Flüssigkeit fängt wenig über 100° zu kochen an, sobald aber der Siedepunkt auf 132° gestiegen ist, geht fast reiner Amylalkohol über, den man durch wiederholte Rectificationen vollkommen reinigt.

Das Amyloxydhydrat ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 0,825 specif. Gewicht bei 0°, die bei —23° krystallinisch erstarrt. Es kocht bei 132°, riecht durchdringend widrig, und giebt auf Papier wieder verschwindende Fettflecken. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss mischbar. Der Amylalkohol bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach links. In Berührung mit Sauerstoff bei Gegenwart von Platinschwarz, sowie beim Erhitzen mit Kalihydrat oder endlich durch eine Mischung von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure geht der Amylalkohol in Valeriansäure über: $C_{10} H_{12} O_2 + 4 O = C_{10} H_{10} O_4 + 2 H O$.

Die Entstehung des Fuselöls bei der Gährung ist noch nicht völlig aufgeklärt, vermuthlich entsteht es aus Traubenzucker nach folgender Gleichung:

$$5 (C_{12} H_{12} O_{12}) = 4 (C_{10} H_{12} O_2) + 12 H O + 20 C O_2.$$

Amyloxyd: $C_{10} H_{11} O$.

290. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Amylalkohol schwärzt sich bei dem Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, welche die polymeren Kohlenwasserstoffe $C_{10} H_{10}$ (Amylen), $C_{20} H_{20}$ und $C_{40} H_{40}$, gemengt mit Amyloxyd und unzersetztem Fuselöl, enthält. Das Amyloxyd löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Durch Destillation erhält man hieraus das Amyloxyd als eine zwischen 170° und 183° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und 0,779 specif. Gewicht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0199-4 DFG

Amyl: $C_{10} H_{11}$.

291. Das den Amylverbindungen zu Grunde liegende Radical Amyl wird ähnlich wie das Methyl und Aethyl aus der Jodverbindung, beim Erhitzen mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren erhalten. Das Amyl ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und brennendem Geschmack von 0,770 specif. Gewicht, die bei 155° siedet. Gleichzeitig mit dem Amyl bilden sich zwei flüchtige Flüssigkeiten, nämlich Amylen, $C_{10} H_{10}$ und Amylwasserstoff, $C_{10} H_{12}$, sowie auch eine gewisse Menge Zinkamyl, $C_{10} H_{11} Zn$, entsteht.

Erhitzt man dagegen Jodamyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser, so bildet sich nur Amylwasserstoff: $C_{10} H_{11} J + 2 Zn + H O = C_{10} H_{12} + Zn J . Zn O$. Dieser ist eine leichte ölartige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 30° siedet. Derselbe findet sich wahrscheinlich auch in dem Holz- und Steinkohlentheer.

Verbindungen des Amyloxyds.

292. Das Amyloxyd vereinigt sich mit den Säuren, wie die vorhergehenden Alkohole in zwei Verhältnissen, zu neutralen Amyloxydverbindungen und Amyloxydsäuren, von welchen wir einige näher beschreiben wollen.

293. Salpetersaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . N O_5$, und salpeterigsaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . N O_3$, bilden sich bei der Destillation von Salpetersäure und Amylalkohol; letztere Verbindung destillirt zuerst über und wenn die Temperatur auf 100° gestiegen ist, so beginnt auch erstere zu destilliren. Das salpetersaure Amyloxyd ist ein farbloses Oel von 0,994 specif. Gewicht, das bei 148° siedet.

294. Essigsaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . C_4 H_3 O_3$, wird durch Destillation von essigsaurem Kali, Fuselöl und Schwefelsäure dargestellt. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,857 specif. Gewicht, die bei 133° siedet. Diese Aetherart besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten, der besonders dann hervortritt, wenn man sie mit Alkohol verdünnt. Sie hat in der Parfümerie Eingang gefunden.

295. Valeriansaures Amyloxyd, $C_{10} H_{11} O . C_{10} H_9 O_3$, wird einfach durch Destillation von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Fuselöl, als eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch nach Aepfeln, gewonnen. Ein Theil des Fuselöls wird hierbei zu Valeriansäure oxydirt, die sich mit Amyloxyd vereinigt. Man wendet sie gleichfalls in der Parfümerie an.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0200-9

296. Oxalsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$, wird durch Erhitzen von Fuselöl mit Oxalsäure erhalten, wobei es sich als eine ölartige Schicht abscheidet und durch Destillation rein erhalten lässt. Es siedet bei 262°.

297. Amyloxyd-Oxalsäure, $HO.C_{10}H_{11}O.2C_2O_3$, bildet sich zugleich mit der vorigen Verbindung, und wird durch Sättigen des Oels mit kohlensaurem Kalk beim Abdampfen in Verbindung mit Kalk erhalten.

298. Amyloxyd-Schwefelsäure, $HO.C_{10}H_{11}O.2SO_3$. Diese Säure entsteht beim Vermischen von Amylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, wobei eine Erhitzung und Bräunung eintritt. Durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalk scheidet man die freie Schwefelsäure ab, während amyloxydschwefelsaurer Kalk gelöst bleibt und durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird. Man kann denselben in Alkohol auflösen und durch verdünnte Schwefelsäure den Kalk abscheiden, wodurch die Amyloxyd-Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, und beim freiwilligen Verdunsten als farbloser Syrup zurück bleibt, der zuweilen Krystallnadeln absetzt. Die Säure bildet mit den Basen neutrale, meist krystallisirbare, sämmtlich in Wasser, meist auch in Alkohol lösliche Salze. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen, ja selbst beim längeren Stehen an der Luft schon, zerfallen sie in Amyloxydhydrat und schwefelsaure Salze. Bei der trocknen Destillation liefert das Kalksalz Amylen, $C_{10}H_{10}$, und Amyloxyd neben anderen Producten.

299. Amyldithionsäure, $HO.C_{10}H_{11}.S_2O_5$, entsteht bei dem Behandlen von Schwefelcyanamyl oder auch Amylsulfhydrat mit Salpetersäure, wobei man nach beendigter Einwirkung die Flüssigkeit eindampft, mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und durch Eindampfen amyldithionsaures Bleioxyd, $PbO.C_{10}H_{11}S_2O_5$, in seideglänzenden Nadeln gewinnt; zersetzt man das in Wasser gelöste Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Verdunsten die Säure als eine farblose dicke Flüssigkeit, die allmälig in Körnern krystallisirt. Die Amyldithionsäure bildet mit den Basen neutrale Salze, die in Wasser und Alkohol sämmtlich löslich sind und leicht krystallisiren. Sie ist der Aethyldithionsäure (273.) homolog und sehr ähnlich.

300. Amyloxyd-Sulfokohlensäure, $HO.C_{10}H_{11}O.CS_2$, bildet sich unter denselben Umständen, wie die Aethyloxyd-Sulfokohlensäure (271.) und verhält sich derselben entsprechend.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0201-5 DFG

Haloïdverbindungen des Amyls.

301. Amylchlorür, $C_{10} H_{11} Cl$. Amyloxydhydrat und concentrirte Salzsäure lassen sich mit einander vermischen, und geben bei der Destillation Amylchlorür als eine leichte ölartige Flüssigkeit, die bei 100° siedet und einen angenehm ätherischen Geruch besitzt.

302. Amyljodür, $C_{10} H_{11} J$, bildet sich bei dem Mischen von Amyloxydhydrat, Jod und Phosphor und wird durch Destilliren und Waschen mit Wasser rein erhalten. Es ist eine ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,511 specif. Gewicht, die bei 146° siedet. Ganz entsprechend wird das Bromamyl dargestellt.

303. Cyanamyl, $C_{10} H_{11} Cy$, wird durch trockne Destillation von Cyankalium und amyloxydschwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine dünne Flüssigkeit von 0,806 specif. Gewicht, die bei 146° siedet und einen eigenthümlichen widerlichen Geruch besitzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Cyanamyl in Ammoniak und Capronsäure, $C_{12} H_{11} N + K O + 3 H O = K O . C_{12} H_{11} O_3 + N H_3$.

Schwefelverbindungen des Amyls.

304. Einfach-Schwefelamyl, $C_{10} H_{11} S$, wird durch Destillation von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als eine leichte farblose Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch erhalten. Das Zweifach-Schwefelamyl, $C_{10} H_{11} S_2$, stellt man durch Destillation von amyloxydschwefelsaurem Kali mit einer concentrirten Lösung von Zweifach-Schwefelkalium dar. Es ist eine gelbe ölartige Flüssigkeit, die bei etwa 250° siedet.

305. Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl, $H S . C_{10} H_{11} S$ (Amylmercaptan), bildet sich bei der Destillation von amyloxydschwefelsaurem Kali und Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, die bei 117° siedet und ein specif. Gewicht von 0,835 besitzt. Mit Metallsalzen zersetzt es sich so, dass 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt wird. Namentlich heftig findet diese Umwechselung mit Quecksilberoxyd statt, wobei die Verbindung $C_{10} H_{11} S . Hg S$ in farblosen Krystallblättern sich abscheidet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0202-1 DFG

Zusammengesetzte Aetherarten verschiedener Alkoholradicale.

306 Die im Vorhergehenden erwähnten Oxyde der Radicale Methyl, Aethyl und Amyl vereinigen sich unter gewissen Umständen mit einander zu zusammengesetzten Aetherarten. Behandelt man z. B. das Aethyloxyd-Kali, $KO.C_4H_5O$, mit Jodmethyl, C_2H_3J, so erhält man das Methyl-Aethyloxyd, eine bei 11° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_6H_8O_2 = C_2H_3O + C_4H_5O$. Durch Einwirkung von Jodamyl auf Aethyloxydkali erhält man das Aethyl-Amyloxyd, $C_{14}H_{16}O_2 = C_4H_5O + C_{10}H_{11}O$.

Da man aus einer Mischung von Aethyloxydkali mit Jodäthyl den gewöhnlichen Aether oder Aethyloxyd erhält, so verdoppeln manche Chemiker die Formel desselben, und betrachten ihn als eine der soeben erwähnten ähnliche Verbindung von Aethyloxyd mit Aethyloxyd. Die Zersetzung findet nämlich nach folgender Gleichung statt:

$$KO.C_4H_5O + C_4H_5J = KJ + C_8H_{10}O_2.$$

Es lassen sich auch zusammengesetzte, gleichzeitig Methyloxyd und Aethyloxyd enthaltende, salzartige Verbindungen darstellen. Dieselben sind indessen noch wenig untersucht. Erwärmt man ein Gemenge von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit methyloxydkohlensaurem Baryt, so destillirt eine dem kohlensauren Aethyloxyd ähnliche Flüssigkeit über, welche indessen eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit kohlensaurem Methyloxyd ist. Ihre Formel ist $C_4H_5O.C_2H_3O.2CO_2$.

Cetylalkohol (Cetyloxydhydrat): $HO.C_{32}H_{33}O$.

307. Dieses der Reihe der Alkohole angehörige, von den früheren Gliedern aber durch sein höheres Aequivalent etwas entferntes Glied, wird aus dem Wallrath dargestellt, worin das Cetyloxyd mit mehreren fetten Säuren, namentlich aber mit Palmitinsäure verbunden enthalten ist. Zur Darstellung desselben erhitzt man Wallrath mit einer alkoholischen Auflösung von Kalihydrat, und fällt durch Zusatz von Wasser das gebildete Cetyloxydhydrat aus, während das palmitinsaure Kali gelöst bleibt.

Das Cetyloxydhydrat, auch Aethal genannt, ist eine weisse krystallinische Masse, die bei 48° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt verdampft. Sie ist in Wasser unlöslich, wird

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0203-7 DFG

aber in reichlicher Menge von Alkohol und Aether gelöst. Beim Erhitzen mit Kalikalk liefert es unter Entwickelung von Wasserstoff palmitinsaures Kali· $C_{32}H_{34}O_2 + KO.HO = KO.C_{32}H_{31}O_3 + 4H$.

308. Man kennt verschiedene Verbindungen des Cetyloxyds, sowie auch dasselbe im freien Zustande. Bringt man Natrium zu Cetyloxydhydrat und erwärmt auf 110°, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff Cetyloxyd-Natron, $NaO.C_{32}H_{33}O$. Das Jodcetyl, $C_{32}H_{33}J$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf geschmolzenes Aethal. Durch Abwaschen mit Wasser wird es rein erhalten und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei 22°, lässt sich aber nicht unzersetzt destilliren.

Erwärmt man Jodcetyl mit Cetyloxyd-Natron, so bildet sich Jodnatrium und Cetyloxyd, die man durch Auflösen in Aether trennt. Das Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O$, krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in glänzenden Krystallblättchen, die bei 55° schmelzen; es vereinigt sich auch mit den Säuren. Erwärmt man Cetyloxydhydrat und concentrirte Schwefelsäure gelinde, so vereinigen sie sich zu Cetyloxyd-Schwefelsäure; durch Auflösen der Masse in Alkohol und Neutralisation mit Kali scheidet man den unverbundenen Theil der Schwefelsäure als Kalisalz ab, während das cetyloxydschwefelsaure Kali gelöst bleibt und durch Abdampfen in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wird. Es besitzt die Formel $KO.C_{32}H_{33}O.2SO_3$. Man kennt ausser den erwähnten Verbindungen noch das Chlor- und Schwefelcetyl. Letzteres erhält man aus Chlorcetyl und Einfach-Schwefelkalium beim Erwärmen in alkoholischer Auflösung. Das Einfach-Schwefelcetyl krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 57° schmelzen.

309. Palmitinsaures Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O.C_{32}H_{31}O_3$. Diese Verbindung bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Wallraths (*Spermaceti*), welches aus dem in den Höhlen der Schädelknochen verschiedener wallfischartiger Thiere (Physeter und Delphinus-Arten) vorkommenden Oel dargestellt wird. Man lässt nämlich dieses Oel einige Tage an der Luft stehen, wobei der Wallrath auskrystallisirt, und durch Auspressen, Erwärmen mit verdünnter Kalilösung und Kochen mit Wasser gereinigt wird. Er kommt in weissen Massen von krystallinischem Bruch in dem Handel vor, und wird wie Wachs zur Bereitung von Kerzen verwendet. Durch Umkrystallisiren erhält man daraus das reine palmitinsaure Cetyloxyd, auch Cetin genannt, welches bei 49° schmilzt, und beim Erkalten grob krystallinisch er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0204-3 DFG

starrt. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether auf. Es wird von wässeriger Kalilösung, selbst von concentrirter, nur allmälig in Palmitinsäure und Cetyloxydhydrat zersetzt; dies geschieht aber leicht beim Schmelzen mit Kalihydrat oder durch alkoholische Kalilösung.

Cerotyl-Alkohol, $HO.C_{54}H_{55}O$, und Melissyl-Alkohol: $HO.C_{60}H_{61}O$.

310. Diese beiden Alkoholarten, welche jetzt die Endglieder der Reihe der homologen Alkohole von der Formel: $HO.C_{2n}H_{2n+1}O$, bilden, lassen sich aus verschiedenen Wachsarten darstellen, in welchen ihre Oxyde mit fetten Säuren verbunden sind. Schmilzt man das chinesische Wachs mit Kalihydrat zusammen, so bildet sich cerotinsaures Kali und Cerotinalkohol, welch' letzterer durch Behandlung mit Aether gelöst erhalten wird. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt er, und schmilzt bei 79°. Durch Erhitzen mit Kalikalk verwandelt er sich in Cerotinsäure, $C_{54}H_{54}O_4$. — $C_{54}H_{56}O_2 + KO.HO = KO.C_{54}H_{53}O_3 + 4H$. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu schwefelsaurem Cerotyloxyd.

Der Melissyl-Alkohol, $C_{60}H_{62}O_2$, ist in dem Bienenwachs enthalten, und zwar in demjenigen Theil, welcher in Weingeist unlöslich ist. Durch Behandlung mit Kalihydrat wird der Alkohol abgeschieden. Er schmilzt bei 85° und liefert beim Erhitzen mit Kalikalk Melissinsäure, $C_{60}H_{60}O_4$.

Wachsarten.

311. Mit dem gemeinschaftlichen Namen Wachsarten bezeichnet man verschiedene Substanzen, von welchen nur das gewöhnliche Bienenwachs und das chinesische Wachs genauer untersucht sind, wobei sie sich als Verbindungen von fetten Säuren mit den organischen Oxyden des Cerotin- und Melissin-Alkohols zeigten.

Das Bienenwachs bildet die Substanz der Bienenzellen und wird gewonnen, indem man den Honig auspresst und den Rückstand in kochendem Wasser schmilzt. Das gelbe Wachs wird endlich noch an der Sonne gebleicht, oder auch durch Behandlung mit Chlor entfärbt. Das weisse Wachs ist ein Gemenge mehrerer Bestandtheile, die man durch kochenden Alkohol zum Theil trennen kann. Den in Alkohol löslichen Theil nannte man früher Cerin, den darin unlöslichen Theil Myricin. Ersterer besteht

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0205-9 DFG

fast ganz aus Cerotinsäure, letzterer ist hauptsächlich palmitinsaures Melissyloxyd, $C_{60} H_{61} O . C_{32} H_{31} O_3$.

Das chinesische Wachs, welches auf dem Bruch breite glänzende Blätter zeigt, ist cerotinsaures Cerotyloxyd, $C_{54} H_{55} O . C_{54} H_{53} O_3$.

Styron (Zimmtsäure-Alkohol): $HO . C_{18} H_9 O$.

312. Dieser Körper, welcher zu der Zimmtsäure in demselben Verhältniss steht, wie der Aethylalkohol zu der Essigsäure, entsteht aus dem in dem Storaxbalsam vorkommenden Styracin, $C_{36} H_{16} O_4$, durch Kochen mit Kalilauge. Das Styracin zerfällt hierbei in Zimmtsäure und Styron nach der Gleichung: $C_{36} H_{16} O_4 + KO . HO = KO . C_{18} H_7 O_3 + HO . C_{18} H_9 O$. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Styron scheidet sich als eine ölartige Schicht ab, die nach einiger Zeit in langen glänzenden Krystallnadeln erstarrt. Es riecht angenehm, den Hyacinthen ähnlich, schmilzt bei 33° und sublimirt in höherer Temperatur unverändert. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Zimmtsäure verwandelt nach der Gleichung:

$$C_{18} H_{10} O_2 + 4 O = 2 HO + C_{18} H_8 O_4.$$

Mit Schwefelsäure geht das in dem Styron enthaltene Oxyd eine Verbindung ein.

Styracin: $C_{36} H_{16} O_4$.

313. Das Styracin findet sich hauptsächlich in dem flüssigen Storax und wird aus demselben gewonnen, indem man den Storax mit kohlensaurem Natron auskocht, das zurückbleibende Harz mit kaltem Alkohol abwäscht, worin beigemengte gefärbte Stoffe sich lösen, und den Rückstand aus einer Mischung von Alkohol und Aether wiederholt umkrystallisirt. Das so dargestellte Styracin ist farblos, ohne Geruch und Geschmack; es schmilzt bei 50°, ist in Wasser unlöslich und in kaltem Alkohol schwer löslich, löst sich aber leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether. Seine Zersetzung mit Kali, wobei es, wie oben näher angegeben, in Zimmtsäure und Zimmtsäurealkohol zerfällt, stellt es als eine dem Essigäther oder Wallrath verwandte Verbindung dar, da diese durch Kali ebenso in eine Säure und den der Säure entsprechenden Alkohol verwandelt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0206-5 DFG

Glycerin (Glyceryloxydhydrat): $HO.C_6H_7O_5$.

314. Das Glycerin ist ein den Alkoholen in mancher Beziehung ähnlicher Körper, welcher fast in allen Fetten in gepaarter Verbindung enthalten ist, und aus denselben durch Behandlung mit Kali oder Bleioxyd abgeschieden wird. Man gewinnt ihn am besten, wenn man feinzerriebenes Bleioxyd mit Fetten, z. B. Olivenöl, und etwas Wasser erhitzt, wobei die fetten Säuren mit dem Bleioxyd sich vereinigen und das Glycerin in dem Wasser gelöst bleibt. Die wässerige Lösung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von aufgelöstem Bleioxyd befreit, und das Glycerin durch Eindampfen als ein farbloser, nicht krystallisirender Syrup erhalten. Er besitzt ein specif. Gewicht von 1,27 und schmeckt sehr süss, weshalb man das Glycerin früher Oelsüss nannte. Bei starkem Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil desselben unzersetzt, während der grössere Theil unter Zurücklassung von Kohle eine Zersetzung erleidet. In Berührung mit Hefe zersetzt sich das Glycerin bei 20—30° und liefert dabei eine reichliche Menge von Propionsäure. Mit Kalihydrat erhitzt, wird es, unter Entwickelung von Wasserstoff, in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt:

$$C_6H_8O_6 + 2KO = KO.C_4H_3O_3 + KO.C_2HO_3 + 4H.$$

Bei Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure geht es unter Verlust von Wasser in Acrol, $C_6H_4O_2$ (325.), über. Das Glycerin verbindet sich mit den Basen zu sehr unbeständigen Verbindungen. Es löst Kupferoxyd, Bleioxyd, Kalk, Baryt und Strontian auf, es verbindet sich dagegen mit den Säuren zu eigenthümlichen gepaarten Säuren, welche in vielen Beziehungen den Verbindungen der Alkohole mit den entsprechenden Säuren ähnlich sind. Neutrale Verbindungen des Glycerins mit Säuren sind noch wenige dargestellt worden, wohl aber lassen sich die vielen in der Natur vorkommenden Fette als solche betrachten.

Glycerin-Schwefelsäure: $HO.C_6H_7O_5.2SO_3$.

315. Diese gepaarte Säure bildet sich beim Mischen von Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kalk. Der glycerinschwefelsaure Kalk, $CaO.C_6H_7O_5.2SO_3$, bleibt gelöst, und wird durch Abdampfen in Krystallen erhalten. Die Säure kann man aus dem Kalksalz durch Oxalsäure abscheiden, wobei sie in dem Wasser gelöst bleibt, beim Verdunsten aber leicht in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0207-1 DFG

Glycerin und Schwefelsäure zerfällt. Sie reagirt stark sauer und fällt die Barytsalze nicht.

Glycerin-Phosphorsäure: $2\,HO.C_6H_7O_5.PO_5$.

316. Die Glycerin-Phosphorsäure kommt an Basen gebunden in dem Eigelb vor, und kann dargestellt werden, wenn man Glycerin mit gepulverter glasartiger Phosphorsäure versetzt. Es findet hierbei eine bedeutende Wärmeentwickelung statt, die man durch Abkühlen mässigt, worauf man mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt sättigt.

Der glycerinphosphorsaure Baryt, $2\,BaO.C_6H_7O_5.PO_5$, bleibt in dem Wasser gelöst und wird nach dem Einengen durch Zusatz von Alkohol, worin er unlöslich ist, ausgefällt. Zersetzt man das Barytsalz genau durch verdünnte Schwefelsäure, so wird der Baryt abgeschieden, und die in Lösung bleibende Glycerin-Phosphorsäure lässt sich durch vorsichtiges Verdunsten im leeren Raume als eine syrupdicke Flüssigkeit von stark saurem Geschmack erhalten. Schon in gelinder Wärme zerfällt sie in Glycerin und freie Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. Basis bildet sie neutrale, in Wasser lösliche Salze. Das Kalksalz ist dadurch ausgezeichnet, dass es aus der kalt gesättigten Lösung beim Kochen in perlglänzenden Blättchen gefällt wird, weil es in der Wärme viel weniger löslich ist als in der Kälte.

Fette (Glyceride.)

317. Unter Fetten (Glyceriden) versteht man in chemischer Beziehung alle diejenigen Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit Metalloxyden in fette Säuren (oder Oelsäuren) und Glycerin zerfallen. Sie sind sehr verbreitet sowohl in dem Pflanzenreich, als in dem Thierreich, in ersterem besonders in den Samen angehäuft, in letzterem namentlich in dem Zellgewebe abgelagert. Meistens ist das Fett in eigenen Zellen eingeschlossen, und wird daher am besten gewonnen, indem man die Zellen zerstört, entweder durch Zerreiben, wie bei den meisten Pflanzensamen, oder indem man die Zellwände auflöst, was am zweckmässigsten bei dem thierischen Fett durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge oder Schwefelsäure in der Wärme geschieht. Um das Fett aus solchen Stoffen darzustellen, in denen es nur in geringer Menge vorhanden ist, löst man es am besten durch Behandlung mit Aether auf, der es bei dem Verdunsten unverändert hinterlässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0208-6 DFG

Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssige, theils feste Körper. Erstere nennt man fette Oele, letztere Talgarten, oder wenn sie sehr weich sind, Schmalz- oder Butterarten. In Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, in Weingeist meistens schwer löslich, leicht löslich in Aether, ätherischen Oelen und Holzgeist. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser und schwimmen daher darauf. Auf Papier verursachen sie Flecken und machen es durchscheinend; die Flecken verschwinden selbst bei dem Erwärmen nicht. Sie lösen Schwefel, Phosphor und andere in Wasser unlösliche Körper auf. Bei dem Erhitzen verflüchtigen sie sich unter Zersetzung, indem sie über 300° zu sieden scheinen (325.).

An der Luft nehmen die Fette allmälig Sauerstoff auf, wodurch sie eine wesentliche Veränderung erleiden. Einige überziehen sich hierbei mit einer Haut und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen Masse ein. Man nennt diese trocknende Oele. Andere werden dagegen an der Luft zähe und dick und erhalten einen unangenehmen (ranzigen) Geruch und Geschmack. Letztere Veränderung findet hauptsächlich bei Gegenwart von Eiweiss, Schleim oder überhaupt fäulnissfähiger Stoffe statt, und sie ist eine wahre Gährung, bei welcher unter anderen Producten fette Säuren entstehen. Die Oxydation der trocknenden Oele wird dagegen durch die Gegenwart von Eiweiss oder Schleim verzögert, und sie trocknen um so rascher, je vollständiger man diese Stoffe daraus entfernt. Die fetten Oele erleiden, wie erwähnt, durch Behandlung mit Alkalien eine Zersetzung in Glycerin und eine oder mehrere fette Säuren und Oelsäuren. Die Verschiedenheit der zahllosen Menge von Fetten des Thier- und Pflanzenreichs beruht theils auf einer Verschiedenheit der fetten Säuren, welche sie liefern, theils auf dem verschiedenen Verhältniss, in welchem dieselben fetten Säuren und Oelsäuren in dem Fette vermischt sind. Bei der Zersetzung der Fette in Glycerin und fette Säuren wird stets eine gewisse Menge von Wasser aufgenommen, so dass die Summe der Fettsäuren und des Glycerins stets mehr beträgt, als die angewendete Fettmenge.

Durch concentrirte Schwefelsäure, welche sich mit den Fetten bei gewöhnlicher Temperatur mischen lässt, werden dieselben unter Bildung von Glycerinschwefelsäure zersetzt, und im Falle ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, vereinigt sich diese auch mit den abgeschiedenen fetten Säuren zu Doppelsäuren, welche aber bei der Behandlung mit kochendem Wasser in freie Schwefelsäure und den fetten Säuren isomere Säuren zer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0209-4 DFG

setzt werden. Auf dieses Verhalten der Fette zu Schwefelsäure stützt sich die Reinigung derselben von Eiweiss und Schleim, womit die unmittelbar durch Pressen erhaltenen Oele stets vermengt sind, und welche bei dem Verbrennen des Oels im Dochte verkohlt zurückbleiben und denselben verstopfen. Man schüttelt die Oele mit einer kleinen Menge concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Beimengungen coagulirt werden, und zugleich etwas Glycerinschwefelsäure entsteht, die man durch Waschen mit Wasser oder Einleiten von Wasserdampf von dem Oel trennt. Sollte hierbei ein Theil der Schwefelsäure, von der man übrigens nur zwei bis drei Procente zusetzt, mit den fetten Säuren sich vereinigt haben, so wird die Doppelsäure durch den Wasserdampf zersetzt und die Schwefelsäure in dem Wasser gelöst.

Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure wirken auf die Fette heftig ein. Erstere drei Elemente bilden hierbei Substitutionsproducte, die man nicht näher kennt, die Salpetersäure aber liefert dieselben Producte, welche die fetten Säuren und das Glycerin für sich geben würden. Man hat einige der in den Fetten mit anderen gemengten Stoffe isolirt, welche wir nun näher beschreiben wollen.

318. Margarin, $2(C_{34}H_{33}O_3).C_6H_4O_2$, findet sich in den meisten Pflanzenölen, sowie auch in vielen thierischen Fetten. Man stellt es am besten aus dem Olivenöl dar, indem man dieses auf 0° erkaltet, und das in fester Form sich abscheidende Margarin durch Auspressen von dem flüssigen Olein trennt. Die abgepresste Masse wird hierauf einer höheren Temperatur ausgesetzt und wieder durch Pressen von dem flüssigen Antheil befreit, womit man fortfährt, bis der Pressrückstand bei 36° schmilzt. Man krystallisirt zuletzt aus einem Gemenge von Alkohol und Aether um, wobei die letzten Antheile von Oleïn gelöst bleiben. Das Margarin krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 49° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem, am leichtesten in Aether löslich sind. Durch Kali wird es in magarinsaures Kali und Glycerin zerlegt nach der Gleichung:

$$2(C_{34}H_{33}O_3).C_6H_4O_2 + 2HO.KO + 4HO$$
$$= 2(KO.C_{34}H_{33}O_3) + C_6H_8O_6.$$

319. Stearin, $2(C_{36}H_{35}O_3).C_6H_4O_2$. Das Stearin lässt sich aus dem Hammeltalg durch Behandlung mit Aether darstellen. Zuerst behandelt man den Hammeltalg mit kaltem Aether, welcher vorzugsweise Margarin und Oleïn auflöst und das Stearin grösstentheils zurücklässt, welches zuletzt wiederholt in ko-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0210-5 DFG

chendem Aether gelöst wird, woraus es beim Abkühlen in Krystallen anschiesst. So dargestellt bildet das Stearin farblose perlmutterglänzende Schuppen, die bei 62° schmelzen und beim Erkalten zu einer amorphen Masse erstarren. Es ist in Alkohol und in Aether in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme wird es aber namentlich von Aether in reichlicher Menge gelöst. Mit Kalilauge behandelt, liefert es stearinsaures Kali und Glycerin.

320. Oleïn bildet den flüssigen Theil der nicht trocknenden Oele des Thier- und Pflanzenreichs. Man gewinnt es durch Erkalten der Oele auf 0°, Abpressen und Auflösen des flüssigen Theils in Alkohol. Erkaltet man den Alkohol auf 0°, so scheidet sich alles Margarin, welches sich gelöst hatte, ab, worauf man durch Zusatz von Wasser das Oleïn ausfällt. Das Oleïn ist ein farbloses Oel, welches erst unter —5° in Krystallnadeln erstarrt. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich, mischt sich aber mit Aether in jedem Verhältniss. An der Luft wird es allmälig gelb und ranzig, indem die Oelsäure eine Zersetzung erleidet. Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es ölsaures Alkali und Glycerin. Durch Behandlung mit salpeteriger Säure wird das Oleïn fest, indem es in das isomere Elaïdin übergeht. Dieses schmilzt erst bei 36° und liefert, mit Kali verseift, Elaïdinsäure und Glycerin. Die in den trocknenden Oelen enthaltene, dem Oleïn ähnliche Verbindung hat man Olanin genannt, doch sind ihre Eigenschaften wenig erforscht. Das Olanin wird durch salpeterige Säure nicht fest.

321. Butyrin ist in der Kuhbutter gemengt mit Oleïn und Margarin enthalten, lässt sich aber nur schwierig davon trennen, am besten noch durch Behandlung mit Alkohol, worin es leicht löslich ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft leicht ranzig wird, wobei Buttersäure frei wird, welche die Ursache des unangenehmen Geruchs der ranzigen Butter ist. Dieselbe Verbindung soll auch aus Buttersäure und Glycerin durch Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure entstehen. Durch Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von Glycerin, fetten Säuren und Alkohol erhält man ähnliche Glyceride mit Essigsäure, Valeriansäure u. s. w.

322. In allen vorher angeführten Verbindungen ist das Glycerin nicht als solches enthalten, sondern mit den fetten Säuren ist ein Körper verbunden, welcher durch Aufnahme von Wasser in Glycerin übergeht. Man hat denselben Lipyloxyd genannt, und giebt ihm die Formel $C_3 H_2 O$ oder $C_6 H_4 O_2$.

Die verschiedenen Fette und Oele sind Mischungen von Oleïn,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0211-1 DFG

Stearin, Margarin und ähnlicher Stoffe in sehr wechselnden Verhältnissen. Wir wollen einige der wichtigsten näher beschreiben.

Fette nicht trocknende Oele.

323. Olivenöl oder Baumöl wird aus den fast reifen Früchten des Olivenbaumes durch Auspressen gewonnen und ist gewöhnlich ein blassgelbes, zuweilen auch farbloses Oel von feinem Geruch und Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,91; es besteht vorzugsweise aus Margarin und Oleïn, welches erstere sich schon einige Grade über 0 in Krystallen abscheidet, wodurch das Oel fest wird.

Mandelöl. Es wird sowohl aus den süssen als auch den bitteren Mandeln durch Pressen gewonnen und ist hellgelb, dünnflüssig von 0,92 specif. Gewicht. Es enthält fast nur Oleïn und wenig Margarin. Es wird leicht ranzig und löst sich in Alkohol ziemlich leicht auf.

Palmöl wird aus den grünen Schalen von *Elais Guianensis* gewonnen und kommt als ein gelbes, bei 27° schmelzendes Fett in dem Handel vor. Es besteht vorzugsweise aus Palmitin (palmitinsaurem Lipyloxyd) und Oleïn. Es wird leicht ranzig und schmilzt dann schwieriger; es lässt sich durch Erhitzen bei Zutritt von Luft, bis es fast anfängt zersetzt zu werden, entfärben. Es wird viel zur Darstellung von Seifen, sogenannten Stearinlichtern, und als Schmiere für Maschinen angewendet.

Rindstalg wird durch Auslassen des Fettes von Rindvieh gewonnen. Er schmilzt bei 37° und enthält sowohl Stearin als auch Magarin und Oleïn.

Trocknende Oele.

324. Leinöl. Die Leinsamen liefern durch Auspressen etwa 20 Proc. dieses Oels, welches ziemlich dickflüssig ist und selbst in starker Kälte nicht fest wird. Es enthält neben Olanin nur wenig Margarin. Man wendet es vorzugsweise zu den Firnissen an, wobei man es entweder erhitzt, bis es anfängt sich zu zersetzen, oder auch mit Bleiglätte und einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd längere Zeit unter wiederholtem Umschütteln stehen lässt. Zu der Buchdruckerschwärze erhitzt man das Leinöl bis es unter Zersetzung siedet, zündet es hierauf an und lässt es fortbrennen, bis es eine dickzähe Consistenz angenommen hat.

Mohnöl wird durch Auspressen der Mohnsamen als ein blassgelbes dünnes Oel erhalten, das bei —18° fest wird. Aehnliche trocknende Oele sind noch das Hanföl, Nussöl und das Rici-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0212-7 DFG

nusöl, welches letztere bei dem Verseifen eigenthümliche fette Säuren und Ricinölsäure (151.) liefert. Es unterscheidet sich auch von den anderen Oelen dadurch, dass es sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischen lässt. Das Ricinusöl wird als ein Abführungsmittel häufig angewendet. Bei der trocknen Destillation liefert es, wie früher erwähnt, Oenanthal und bei der Oxydation mit Salpetersäure Oenanthylsäure.

Wir werden nun die Producte, welche bei der trocknen Destillation der Fette entstehen, näher betrachten.

Acrol: $C_6 H_4 O_2$.

325. Bei der trocknen Destillation der fetten Oele (Glyceride) gehen die fetten Säuren, welche darin in gepaarter Verbindung enthalten sind, grösstentheils unverändert über, die Oelsäure liefert Brenzölsäure und andere Producte, während der Theil der Verbindung, welcher bei dem Verseifen der Fette Glycerin liefert, als Acrol überdestillirt. Leichter gewinnt man das Acrol durch Erhitzen von getrocknetem Glycerin, dem man am besten glasige Phosphorsäure oder zweifach-schwefelsaures Kali zusetzt. In letzterem Falle sammelt man das Destillat in einer wohl abgekühlten Vorlage, sättigt die beigemengten Säuren mit Bleioxyd und destillirt im Wasserbade das Acrol ab.

Das Acrol (Acroleïn) ist eine dünne farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, der Nase und Augen heftig angreift. Es ist leichter als Wasser, so dass es auf demselben, wie eine Oelschicht schwimmt; von 40 Thln. Wasser wird indessen 1 Thl. Acrol gelöst. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Die Bildung des Acrols aus dem Glycerin geschieht nach der Gleichung:

$$C_6 H_8 O_6 = C_6 H_4 O_2 + 4 H O.$$

Acronsäure (Acrylsäure): $H O . C_6 H_3 O_3$.

326. Das Acrol zieht aus der Luft Sauerstoff an und nimmt schnell eine saure Reaction an. Durch Oxydationsmittel wird es eben so rasch in dieselbe Säure (Acronsäure) verwandelt. Am leichtesten gewinnt man die Acronsäure durch Behandlung von Acrol mit Silberoxyd, wobei das Silber als ein spiegelnder Ueberzug auf der Wand des Gefässes sich abscheidet, während die gebildete Acronsäure, mit einem anderen Theil des Silberoxyds vereinigt, in Krystallen anschiesst: $C_6 H_4 O_2 + 3 Ag O = Ag O . C_6 H_3 O_3 + H O + 2 Ag$. Man löst die Krystalle in kochendem Wasser auf, und erhält bei dem Erkalten der Lösung acronsaures Silberoxyd, $Ag O$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0213-3 DFG

$C_6 H_3 O_3$, in feinen seideglänzenden Nadeln. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhält man daraus die Acronsäure als eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm saurem Geruch und Geschmack, die wenig über 100° siedet. Mit den Basen bildet sie neutrale lösliche Salze, die den Salzen der Essigsäure sehr ähnlich sind. Das Silbersalz der Acronsäure schwärzt sich indessen bei 100°, das der Essigsäure nicht. Durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure oder Chromsäure liefert die Acronsäure Essigsäure und Ameisensäure, $C_6 H_4 O_4 + 2 H O + 2 O = C_4 H_4 O_4 + C_2 H_2 O_4$.

Das Acrol gehört zu der Classe der Aldehyde, insofern es unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine Säure übergeht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0214-9

IV. Organische Basen.

327. Manche organische Verbindungen verhalten sich gegen Säuren genau wie das Ammoniak, und da letzteres bei Gegenwart von Wasser die Eigenschaften eines Metalloxyds annimmt, so kann man auch das Verhalten dieser organischen Verbindungen mit dem der Metalloxyde vergleichen. Man nennt solche organische Stoffe organische Basen. Sie vereinigen sich mit den Säuren zu wahren Salzen, in welchen doppelte Zersetzungen, Ausscheidung der schwächeren Säure durch eine stärkere Säure oder der schwächeren Base durch eine stärkere, genau wie bei den unorganischen Salzen stattfinden. In dieser Beziehung sind die Verbindungen der Alkohole mit Säuren, welche den Salzen wohl ähnlich sind, doch wesentlich von ihnen verschieden.

Die organischen Basen enthalten entweder Stickstoff oder Phosphor, Antimon, Zinn, Wismuth, Arsen oder ähnliche Metalle, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und häufig auch Sauerstoff, Schwefel, Selen u. s. w. In dieser Beziehung kann man sie in zwei Hauptabtheilungen bringen, nämlich in stickstoffhaltige und stickstofffreie Basen, welche wir beide näher betrachten wollen.

Stickstofffreie Basen.

328. Dieselben sind sämmtlich künstlich dargestellt und noch nicht in der Natur gefunden worden. Sie enthalten stets neben Kohlenstoff und Wasserstoff ein Metall oder einen metallähnlichen Körper, wie Arsen, Tellur, Phosphor. Die Grundlage dieser Basen ist ein zusammengesetztes Radical (meistens enthält dasselbe Methyl, Aethyl, Amyl gepaart mit einem Metall), welches in Verbindung mit Sauerstoff eine Basis bildet, die in ihren Verhältnissen mit dem Kali übereinstimmt und demselben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0215-5

hinsichtlich ihrer Affinität zu Säuren häufig kaum nachsteht. Die Oxyde dieser zusammengesetzten Radicale vereinigen sich auch mit den Wasserstoffsäuren unter Abscheidung von Wasser. Diese den Haloidsalzen entsprechenden Verbindungen lassen sich gewöhnlich auch durch unmittelbare Vereinigung von Chlor, Brom oder Jod mit dem Radical der Basis darstellen. Vereinigt sich ein solches gepaartes Radical in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff, so nehmen die höheren Oxyde den Charakter von Säuren an.

Wir werden hier die Verbindungen folgender Radicale näher betrachten:

Kakodyl	$C_4H_6As = 2(C_2H_3)As$,
Stibmethyl . . .	$C_6H_6Sb = 3(C_2H_3)Sb$,
Stibmethylium .	$C_8H_{12}Sb = 4(C_2H_3)Sb$,
Stibäthyl	$C_{12}H_{15}Sb = 3(C_4H_5)Sb$,
Stannäthyle . . .	C_4H_5Sn / $C_{12}H_{15}Sn_2 = 3(C_4H_5)Sn_2$,
Bismäthyl . . .	$C_{12}H_{15}Bi = 3(C_4H_5)Bi$,
Telluräthyl . . .	C_4H_5Te,
Hydrargyromethyl	$C_2H_3Hg_2$,
Hydrargyräthyl .	$C_4H_5Hg_2$.

Man kann hierher auch das Zinkmethyl, Zinkäthyl und Zinkamyl rechnen, obwohl man noch keine Verbindungen davon kennt. Diese Stoffe zerfallen nämlich mit Wasser in Zinkoxyd und eine Wasserstoffverbindung, z. B. $C_4H_5.Zn + HO = C_4H_5.H + ZnO$.

Kakodyl: $C_4H_6As = 2(C_2H_3)As$.

329. Das Kakodyl wird in Verbindung mit Sauerstoff (C_4H_6AsO) bei der Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure erhalten und kann daraus durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in die entsprechende Chlorverbindung (C_4H_6AsCl) übergeführt werden. Aus dem Chlorkakodyl kann man durch Metalle das Chlor abscheiden und so das Kakodyl im freien Zustand darstellen. Die leichte Oxydirbarkeit und die Giftigkeit des Kakodyls machen besondere Vorsichtsmaasregeln hierbei nothwendig. Man bringt in einer mit trockner Kohlensäure gefüllten Glaskugel Chlorkakodyl zu Zinkspänen, und erwärmt gelinde im Wasserbad, worauf man durch Zusatz von Wasser das gebildete Chlorzink auflöst, während das freie Kakodyl als eine schwere ölartige Flüssigkeit unter der Chlorzinklösung sich ansammelt. Das Kakodyl wird endlich durch Chlorcalcium

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0216-0 DFG

entwässert, und durch Destillation rein erhalten. Alle Operationen müssen hierbei unter Abhaltung der Luft vorgenommen werden, indem man die Apparate mit Kohlensäure anfüllt.

Das Kakodyl ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 170° etwa siedet, und bei —6° zu einer eisartigen Masse erstarrt. Sobald es an die Luft kommt, entzündet es sich und verbrennt mit blasser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. Lässt man die Luft nur sparsam zutreten, so entzündet es sich nicht, sondern oxydirt sich allmälig zu Kakodyloxyd, C_4H_6AsO, und Kakodylsäure, $C_4H_6AsO_3$. In ähnlicher Weise vereinigt es sich unmittelbar mit Chlor zu Chlorkakodyl, C_4H_6AsCl, und mit Schwefel zu Schwefelkakodyl, C_4H_6AsS. Durch Salpetersäure wird es in salpetersaures Kakodyloxyd verwandelt. Erhitzt man das Kakodyl für sich in abgeschlossenen Räumen auf 400—500°, so zerfällt es in metallglänzendes Arsen und ein Gemenge von Sumpfgas und ölbildendem Gas:

$$2(C_4H_6As) = 2(C_2H_4) + C_4H_4 + 2As.$$

Das Kakodyl, welches sich fast in allen Beziehungen wie ein einfacher Körper verhält, lässt sich als eine gepaarte Verbindung von 1 Aeq. Arsen mit 2 Aeq. Methyl ansehen $2(C_2H_3)As$. Seinen Namen hat es von dem furchtbaren Geruch seiner Verbindungen (von κάκος, schlecht, und ὀδεῖν, riechen). Man kennt folgende Verbindungen des Kakodyls ($C_4H_6As = Kd$):

Kakodyloxyd	C_4H_6AsO	$= KdO$,
Kakodylsäure. . . .	$HO.C_4H_6AsO_3$	$= HO.KdO_3$,
Einfach-Chlorkakodyl . .	C_4H_6AsCl	$= KdCl$,
Dreifach-Chlorkakodyl .	$C_4H_6AsCl_3$	$= KdCl_3$,
Bromkakodyl.	C_4H_6AsBr	$= KdBr$,
Jodkakodyl	C_4H_6AsJ	$= KdJ$,
Fluorkakodyl	C_4H_6AsFl	$= KdFl$,
Cyankakodyl	C_4H_6AsCy	$= KdCy$,
Einfach-Schwefelkakodyl	C_4H_6AsS	$= KdS$,
Zweifach-Schwefelkakodyl	$C_4H_6AsS_2$	$= KdS_2$,
Dreifach-Schwefelkakodyl	$C_4H_6AsS_3$	$= KdS_3$,
Kakodyloxychlorür	$C_4H_6AsO^1/_4Cl^3/_4$	$= KdO.3KdCl$,
Kakodylsaures Zweifach-Chlorkakodyl . .	$C_{20}H_{30}As_5Cl_6O_6$	$= 3KdCl_2.2KdO_3$,
Kakodylsaures Dreifach-Chlorkakodyl . .	$C_{12}H_{18}As_3Cl_3O_6$	$= KdCl_3.2KdO_3$.

Ausserdem kennt man den letzten drei Verbindungen entsprechende Brom-, Jod- und Fluorverbindungen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0217-6 DFG

Kakodyloxyd: C_4H_6AsO.

330. Das Kakodyloxyd (früher Alkarsin genannt) wird durch trockne Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure dargestellt:

$$2(KO.C_4H_3O_3)+AsO_3=C_4H_6AsO+2(KO.CO_2)+2CO_2.$$

Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit, welche man ihrer giftigen Eigenschaften und ihrer leichten Entzündbarkeit halber in wohl abgekühlten und gut schliessenden Destillirapparaten unter Wasser auffängt, wird in mit Kohlensäuregas gefüllten Apparaten, zuletzt über Aetzbaryt destillirt und so vollkommen rein und wasserfrei erhalten. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von furchtbarem Geruch, welche eingeathmet Uebelkeit und Erbrechen bewirkt. Ihr specif. Gewicht ist 1,462, bei —25° erstarrt sie zu seideglänzenden Krystallschuppen, und bei 150° kocht sie. In Wasser ist sie unlöslich, von Alkohol und Aether aber wird sie aufgelöst. An die Luft gebracht, entzündet sie sich sogleich und verbrennt. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff, z. B. unter einer Wasserschicht, wird sie in Kakodylsäure verwandelt.

Mit den Säuren vereinigt sich das Kakodyloxyd zu eigenthümlichen Salzen, welche meistens schwer krystallisiren; am leichtesten noch das schwefelsaure Kakodyloxyd, das nach dem Auflösen von Kakodyloxyd in warmer verdünnter Schwefelsäure, bei dem Erkalten in feinen Krystallnadeln anschiesst.

331. Einfach-Chlorkakodyl. Mit den Wasserstoffsäuren vereinigt sich das Kakodyloxyd unter Austreten von Wasser zu salzartigen Haloïdverbindungen. Leitet man zu reinem Kakodyloxyd trocknes Chlorwasserstoffgas, so wird dieses lebhaft absorbirt und man erhält zwei Flüssigkeiten, wovon die obere Einfach-Chlorkakodyl, $KdCl$, die untere und schwerere eine Auflösung von Chlorkakodyl in Wasser ist. Das Chlorkakodyl ist eine wasserhelle Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die wenig unter 100° siedet. In gleicher Weise werden die Verbindungen des Kakodyls mit Brom und Jod dargestellt. Durch Behandlung mit Wasser erhält man aus dem Chlorkakodyl basisches Chlorkakodyl, $KdO.3KdCl$, indem 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure austritt. Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft weisse Dämpfe ausstösst, und bei 109° siedet. Das Chlorkakodyl vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem Dop-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0218-2 DFG

pelsalz, welches als unlösliches rothes Pulver, $KdCl.PtCl_2$, sich niederschlägt.

Kakodylsäure: $HO.C_4H_6AsO_3$.

332. Die Kakodylsäure (auch Alkargen genannt) wird am besten durch Oxydation des Kakodyloxyds mittelst Quecksilberoxyd erhalten, das man in eine Mischung von Kakodyloxyd und Wasser so lange einträgt, bis jeder Geruch verschwunden ist. Die Flüssigkeit enthält hierauf Kakodylsäure und kakodylsaures Quecksilberoxyd, welches letztere durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Kakodyloxyd ausgefällt wird. Das Quecksilber scheidet sich hierbei metallisch aus, während das Kakodyloxyd den Sauerstoff aufnimmt und in Kakodylsäure übergeht, die durch Abdampfen der Lösung krystallisirt erhalten wird. Die Kakodylsäure bildet grosse wasserhelle Krystalle, die geruchlos sind, aber sauer reagiren und schmecken. Sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist sie leicht löslich, schwierig in Alkohol, nicht in Aether. Durch manche Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, phosphorige Säure und Zink, wird die Kakodylsäure zu Oxyd reducirt, Oxydationsmittel dagegen, selbst concentrirte Salpetersäure verändern sie nicht. Die Kakodylsäure vereinigt sich mit den Basen zu in Wasser löslichen Salzen, die zum Theil krystallisiren. Kakodylsaures Kali krystallisirt in concentrisch strahligen, feinen Krystallen, die an der Luft zerfliessen. Das kakodylsaure Silberoxyd, $AgO.KdO_3$, krystallisirt in sehr zarten und langen farblosen Nadeln, die am Lichte sich schwärzen. Das kakodylsaure Kakodyloxyd, $KdO.KdO_3$ (auch Hydrarsin genannt), wird durch langsame Oxydation des Kakodyloxyds an der Luft als eine syrupartige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich leicht löst. Beim Verdünnen mit viel Wasser, oder bei der Destillation der concentrirten Lösung, wird dasselbe in Kakodylsäure und Kakodyloxyd zersetzt, welches letztere zwar dieselbe Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften als das früher beschriebene Kakodyloxyd besitzt und daher Parakakodyloxyd genannt wird. Das Parakakodyloxyd entzündet sich nicht an der Luft und wird in Sauerstoff schwieriger in Kakodylsäure verwandelt. Die Kakodylsäure vereinigt sich ausserdem mit Quecksilberchlorid zu einem krystallinischen Körper von der Formel: $2HgCl.KdO_3$, sowie mit Dreifach-Chlor-, Brom- und Fluorkakodyl.

333. Dreifach-Chlorkakodyl. Die Kakodylsäure wird durch trocknes Chlorwasserstoffgas in Dreifach-Chlorkakodyl ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0219-0 DFG

wandelt, welches sich mit einem Theil unzersetzter Kakodylsäure vereinigt und in grossen Krystallblättern sich abscheidet. Die Mutterlauge enthält Dreifach-Chlorkakodyl als eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich und entwickelt dabei Methylchlorür.

Das kakodylsaure Dreifach-Chlorkakodyl, $KdCl_3 . 2KdO_3 + 6HO$, wird leichter durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Eindampfen der Lösung im leeren Raume dargestellt, wobei es in leicht zerfliesslichen sauren Krystallen anschiesst.

Schwefelkakodyl.

334. Man kennt drei Verbindungen des Kakodyls mit Schwefel: Das Einfach-Schwefelkakodyl, KdS, wird durch Destillation von Einfach-Chlorkakodyl mit Schwefelbarium als eine wasserhelle, schwere Flüssigkeit erhalten, die in Wasser sich nicht löst, mit Alkohol und Aether aber sich vermischen lässt. Sie besitzt einen widrigen Geruch und entzündet sich leicht. Bringt man zu Einfach-Schwefelkakodyl 1 Aeq. Schwefel, so löst sich derselbe zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten weisse Krystallschuppen von Zweifach-Schwefelkakodyl, KdS_2, abscheidet. Dasselbe krystallisirt in wasserhellen, rhombischen Tafeln, die in Alkohol leicht, in Aether schwer und in Wasser gar nicht löslich sind. Es schmilzt bei 50° und wird beim stärkeren Erhitzen zersetzt.

Das Zweifach-Schwefelkakodyl lässt sich als eine Doppelverbindung von Einfach-Schwefelkakodyl mit Dreifach-Schwefelkakodyl betrachten, $2(KdS_2) = KdS_3 + KdS$, was mit seinem Verhalten gegen Metalllösungen übereinstimmt. Vermischt man es z. B. mit salpetersaurem Kupferoxyd, so schlägt sich Dreifach-Schwefelkakodyl-Schwefelkupfer als eigelbes Pulver nieder, während die Flüssigkeit Kakodylsäure und salpetersaures Kakodyloxyd gelöst behält:

$$4(KdS_2) + 4(CuO . NO_5) = 2(Cu_2S . KdS_3) + KdO . NO_5 + KdO_3 + 3NO_5.$$

Setzt man zu Zweifach-Schwefelkakodyl in alkoholischer Lösung essigsaures Bleioxyd, so scheidet sich unlösliches Dreifach-Schwefelkakodylblei ab und die Lösung enthält essigsaures Kakodyloxyd:

$$KdS . KdS_3 + PbO . C_4H_3O_3 = PbS . KdS_3 + KdO . C_4H_3O_3.$$

Das Dreifach-Schwefelkakodyl ist in freier Form kaum bekannt, doch nimmt man an, dass die Krystalle, die sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0220-1 DFG

beim Erkalten einer Auflösung von 2 Aeq. Schwefel in 1 Aeq. Einfach-Schwefelkakodyl abscheiden, hauptsächlich aus Dreifach-Schwefelkakodyl bestehen, das sich aber leicht zersetzt.

Stibmethyl: $C_6 H_9 Sb = 3 (C_2 H_3) Sb$.

335. Das Stibmethyl lässt sich als eine gepaarte Verbindung von 3 Aeq. Methyl mit 1 Aeq. Aethyl betrachten. Man erhält es durch Erhitzen von Jodmethyl mit Antimonkalium, wobei es als eine farblose, schwere Flüssigkeit übergeht, die in Wasser unlöslich, in Weingeist schwer löslich, in Aether aber leicht löslich ist. Es entwickelt an der Luft weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt mit weisser Flamme. Es vereinigt sich mit 2 Aeq. Sauerstoff zu einer Basis, welche 2 Aeq. Säure sättigt. Wir werden bei dem Stibäthyl, einer ganz entsprechenden Verbindung, diese Verhältnisse näher betrachten.

Stibmethylium: $C_8 H_{12} Sb = 4 (C_2 H_3) Sb$.

336. Das Stibmethyl vereinigt sich mit Jodmethyl zu einer krystallinischen Masse, dem Jodstibmethylium, $4 (C_2 H_3) Sb . J$, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, in Wasser und in Weingeist leicht, in Aether schwer löslich ist. Kocht man die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab, und die Lösung liefert beim Eindampfen im leeren Raum Stibmethyliumoxyd, $4 (C_2 H_3) Sb O . H O$, in Form einer weissen krystallinischen Masse. Das Stibmethyliumoxyd ist eine starke Base, die in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist und bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung sich verflüchtigt. Es wirkt sehr ätzend, fast wie Kali, dem es in seinem Verhalten gegen Metallsalze sehr ähnlich ist. Es vereinigt sich mit Schwefelsäure zu neutralem und zu saurem schwefelsaurem Stibmethyliumoxyd, $4 (C_2 H_3) Sb O . H O . 2 S O_3$, das in harten quadratischen Tafeln krystallisirt.

Das salpetersaure Stibmethyliumoxyd, $4 (C_2 H_3) Sb O . N O_5$, wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstibmethylium mit salpetersaurem Silberoxyd und Eindampfen in farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser sehr leicht, schwer in Alkohol und Aether löslich sind. Das Stibmethyliumoxyd vereinigt sich unmittelbar mit Kohlensäure zu neutralem Salz, $4 (C_2 H_3) Sb O . C O_2$, und zweifach-saurem Salz, $4 (C_2 H_3) Sb O . H O . 2 C O_2$, welches letztere in feinen Nadeln krystallisirt.

Man kennt ferner noch Chlor-, Brom- und Cyanstibmethylium, die man am leichtesten aus Jodstibmethylium durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0221-7 DFG

Zersetzung mit Chlor-, Brom- oder Cyanquecksilber erhält. Das Chlorstibmethylium, $4(C_2H_3)Sb.Cl$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in sechsseitigen Tafeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Mit Chlorplatin versetzt, scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, $4(C_2H_3)SbCl + PtCl_2$, ab, der in Wasser nur schwierig sich löst.

Die Verbindung des Stibmethyliums mit Schwefel lässt sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Stibmethyliumoxyd darstellen. Sättigt man die eine Hälfte der Lösung vollständig mit Schwefelwasserstoff, setzt dann die andere zu und dampft ein, so bleibt Einfach-Schwefelstibmethylium, $4(C_2H_3)SbS$, als ein grünes Pulver zurück. Die wässerige Lösung desselben löst noch mehr Schwefel auf, wodurch höhere Schwefelungsstufen entstehen.

Das Stibmethylium, welches diesen Verbindungen zu Grunde liegt, ist für sich noch nicht dargestellt worden, aber die soeben betrachteten Verhältnisse zeigen, dass es ein zusammengesetztes Radical ist, welches dem Kalium ähnlich sich verhält. Zunächst lässt es sich wohl in seinen Verbindungen mit den Ammoniumverbindungen vergleichen. Eine Beziehung beider in den Formeln ist nicht zu verkennen. Wir haben gesehen, wie das Radical Methyl den Wasserstoff in seinen Verbindungen zu ersetzen vermag, ferner sind zwischen den Verbindungen von Stickstoff und Antimon manche Aehnlichkeiten zu bemerken; bezeichnet man nun 1 Aeq. Methyl (C_2H_3) durch Me, so ist das:

Stibmethylium . . . . Me_4Sb;

und das Ammonium . . . . . H_4N

zeigt eine entsprechende Zusammensetzung.

Stibäthyl: $C_{12}H_{15}Sb = 3(C_4H_5)Sb$.

337. Das Stibäthyl entspricht dem Stibmethyl und wird wie dieses dargestellt. Man mischt Antimonkalium*) mit Quarzsand und befeuchtet die Masse mit Jodäthyl, worauf eine Erhitzung stattfindet, so dass der Ueberschuss des Jodäthyls sich verflüchtigt. Erhitzt man den Rückstand in mit Kohlensäure gefüllten Destillirapparaten, so verflüchtigt sich das Stibäthyl, das man durch Rectification rein erhält. Das Jod vereinigt sich hierbei mit dem Kalium, während das Antimon mit dem Aethyl in Verbindung tritt. Das Stibäthyl ist eine wasserhelle dünne Flüssig-

*) Man erhält das Antimonkalium durch Glühen von Brechweinstein in bedecktem Tiegel.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0222-3 DFG

keit von 1,324 specif. Gewicht, die bei 158° siedet. Sie riecht unangenehm nach Zwiebeln, ein Tropfen derselben raucht an der Luft und verbrennt bald mit leuchtender Flamme. Sie löst sich leicht in Weingeist und in Aether auf, ist aber in Wasser unlöslich.

Lässt man die alkoholische Lösung des Stibäthyls in einem lose bedeckten Gefässe stehen, so oxydirt es sich und verwandelt sich in Stibäthyloxyd, $3(C_4H_5)SbO_2$; dasselbe ist eine zähe, wasserhelle, unkrystallinische Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, weniger in Aether, und die an der Luft sich nicht mehr verändert. Beim Erhitzen zersetzt es sich.

Das Stibäthyloxyd vereinigt sich mit den Säuren zu neutralen Salzen, welche sämmtlich 2 Aeq. Säure enthalten. Das salpetersaure Stibäthyloxyd, $4(C_4H_5)SbO_2.2NO_5$, krystallisirt in grossen Prismen, die bei 62° ohne Zersetzung schmelzen, bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Das schwefelsaure Stibäthyloxyd, $3(C_4H_5)SbO_2.2SO_3$, krystallisirt in kleinen weissen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Stibäthyl vereinigt sich ferner mit 2 Aeq. Chlor, Brom oder Jod zu eigenthümlichen, den Haloïdsalzen ähnlichen Verbindungen. Diese Verbindungen lassen sich unmittelbar aus Stibäthyl und Chlor, Brom oder Jod darstellen.

Das Chlorstibäthyl, $3(C_4H_5)SbCl$, lässt sich auch aus Stibäthyl und rauchender Chlorwasserstoffsäure darstellen, wobei Wasserstoffgas entweicht, am leichtesten durch Vermischen von salpetersaurem Stibäthyloxyd mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wobei es sich als eine farblose Flüssigkeit von 1,540 specif. Gewicht abscheidet Es riecht wie Terpentin, schmeckt bitter und ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das Jodstibäthyl, $3(C_4H_5)Sb.J_2$, krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 70° schmelzen. Das Bromstibäthyl, $3(C_4H_5)Sb.Br_2$, ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die bei —10° erstarrt.

Schwefelstibäthyl, $3(C_4H_5)SbS_2$, wird leicht durch Kochen einer ätherischen Lösung von Stibäthyl mit Schwefel gebildet, und krystallisirt bei dem Erkalten in voluminösen, silberglänzenden Krystallen, welche unangenehm riechen und etwas über 100° schmelzen. Verdünnte Säuren entwickeln daraus Schwefelwasserstoff, während sich ein Stibäthyloxydsalz bildet.

Das Stibäthyl verhält sich wie ein einfaches, mit starken Affinitäten begabtes Radical. Da sich seine Formel nicht theilen lässt, so muss man annehmen, dass es mit 2 Aeq. Sauerstoff,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0223-9 DFG

Chlor, Brom, Jod u. s. w. sich vereinigt, wodurch es von den meisten anderen zusammengesetzten Radicalen abweicht.

Bringt man das Stibäthyl mit Jodäthyl zusammen, so vereinigt es sich damit zu einer krystallinischen Verbindung, dem Jodstibäthylium, $4(C_4H_5)SbJ$ [nach der Gleichung: $3(C_4H_5)Sb + C_4H_5J = 4(C_4H_5)SbJ$], welches in seinen Verhältnissen mit dem Jodstibmethylium übereinstimmt.

Stannäthyl.

338. Das Zinn vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Aethyl zu eigenthümlichen gepaarten Radicalen, welche sich dem Stibmethyl und Stibäthyl anschliessen. Erhitzt man in einer zugeschmolzenen Glasröhre Jodäthyl mit Zinnspänen auf 150—160°, so bilden sich strohgelbe Krystallnadeln von Jodstannäthyl, C_4H_5SnJ. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man Zinn und Jodäthyl dem Sonnenlicht aussetzt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, leicht in Weingeist und Aether. Es schmilzt schon bei 42°, siedet bei 240° und sublimirt in leichten Nadeln. Beim Zusammenbringen mit Kalium oder Zink bildet sich sogleich Jodkalium und das Stannäthyl wird frei und kann durch Aether aufgelöst werden. Das Stannäthyl, C_4H_5Sn, ist eine dicke ölige Flüssigkeit von 1,558 specif. Gewicht. Es vereinigt sich unmittelbar mit den Metalloïden zu farblosen Verbindungen.

Das Stannäthyloxyd, C_4H_5SnO, wird entweder durch Oxydation des Stannäthyls an der Luft oder auch durch Fällen der Lösungen des Oxyds in Säuren, mittelst Ammoniak als ein weisses geschmack- und geruchloses Pulver erhalten. Bei dem Erhitzen zersetzt es sich und verbrennt bei Zutritt der Luft.

Das Stannäthyloxyd verbindet sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwer löslich sind. Man kann diese Salze entweder durch Auflösen von Stannäthyloxyd in betreffenden Säuren oder auch unmittelbar aus Jodstannäthyl durch Behandlung mit Silbersalzen darstellen.

Das salpetersaure Stannäthyloxyd, $C_4H_5SnO.NO_5$, wird am leichtesten durch Zersetzung von Jodstannäthyl mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, und bildet leicht grosse Krystalle.

Man kennt ausserdem noch das Bromstannäthyl, C_4H_5SnBr, das wie das Jodstannäthyl sich verhält, und das Chlorstannäthyl, C_4H_5SnCl, welches am leichtesten durch Auflösen von

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0224-4 DFG

Stannäthyloxyd in verdünnter Salzsäure dargestellt wird und beim Verdunsten in silberweissen Nadeln krystallisirt, die bei 30° schmelzen und sehr leicht sublimiren.

Erhitzt man Zinnnatrium (durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Natrium mit 6 Thln. Zinn dargestellt) mit Quarzsand gemengt, in einem Kölbchen mit Jodäthyl, so findet eine lebhafte Erhitzung statt, wobei der Ueberschuss des Jodäthyls abdestillirt. Behandelt man den Rückstand mit Aether, so lösen sich in demselben verschiedene Verbindungen von Zinn mit Aethyl auf, die bei dem Verdunsten der Lösung als eine dicke Flüssigkeit hinterbleiben. Diese raucht an der Luft, entzündet sich aber nicht von selbst. Beim Stehen an der Luft oxydirt sich die Masse, und man erhält verschiedene Oxyde, die zum Theil wie das Stannäthyloxyd in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind, theils sich darin lösen und dann eine stark alkalische Reaction besitzen. Alle diese Oxyde, unter welchen das Stannäthyloxyd einen Haupttheil ausmacht, vereinigen sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Sie lassen sich nur schwierig von einander trennen.

In Wasser lösliche Oxyde sind: $3(C_4H_5)Sn_2O$,
$5(C_4H_5)Sn_4O$.

In Wasser unlösliche Oxyde sind: $C_4H_5 . Sn O$,
$2(C_4H_5)Sn_2O$,
$4(C_4H_5)Sn_4O$.

Alle diese Oxyde vereinigen sich mit 1 Aeq. Säure zu neutralen Salzen.

Bismäthyl: $C_{12}H_{15}Bi$.

339. Das Bismäthyl wird durch die Behandlung von Wismuthkalium mit Jodäthyl dargestellt. Da es nicht flüchtig ist, so muss man es aus dem Rückstand mit Aether ausziehen, der es beim Verdampfen bei abgehaltener Luft als eine gelbe Flüssigkeit von 1,82 specif. Gewicht und höchst unangenehmem Geruch hinterlässt. An der Luft stösst es Dämpfe aus und entzündet sich hierauf von selbst. Es vereinigt sich direct mit Jod und Brom und wird durch verdünnte Salpetersäure in salpetersaures Bismäthyloxyd verwandelt.

Telluräthyl: C_4H_5Te.

340. Das Telluräthyl, welches leicht durch Destillation von Tellurkalium mit äthyloxydschwefelsaurem Kali als eine schwere gelbrothe Flüssigkeit erhalten wird, verhält sich gleichfalls wie ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0225-0 DFG

zusammengesetztes Radical. Es löst sich in Salpetersäure, worauf bei dem Verdampfen salpetersaures Telluräthyloxyd hinterbleibt. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich das Chlortelluräthyl, C_4H_5TeCl, als ein farbloses Oel ab, welches in hoher Temperatur unzersetzt destillirt. Behandelt man die Chlorverbindung mit Silberoxyd, so bildet sich Chlorsilber und das Telluräthyloxyd, C_4H_5TeO, bleibt in dem Wasser gelöst und wird durch Verdunsten in Krystallen erhalten. Diese Basis reagirt schwach alkalisch und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Löst man das Chlortelluräthyl in Ammoniak auf, so krystallisirt bei dem Verdunsten ein Oxychlorid, $C_4H_5TeO + C_4H_5TeCl$, in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Behandelt man das Oxychlorid in wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, so erhält man schwefelsaures Telluräthyloxyd, $C_4H_5TeOHO + C_4H_5TeO . SO_3$, in kleinen farblosen Prismen. Man kennt noch das Jodtelluräthyl, C_4H_5TeJ, eine gelbe krystallinische Masse, und das Bromtelluräthyl, C_4H_5TeBr, ein gelbes, schweres Oel, die beide wie das Chlortelluräthyl dargestellt werden.

Hydrargyromethyl und Hydrargyräthyl.

341. Lässt man Jodmethyl oder Jodäthyl in zerstreutem Licht in Berührung mit Quecksilber stehen, so bildet sich bald gelbes Jodquecksilber, und zuletzt erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse von Jodhydrargyromethyl, $C_2H_3Hg_2J$, oder Jodhydrargyräthyl, $C_4H_5Hg_2J$. Beide gleichen einander sehr; sie sind unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, schmelzbar und sublimirbar. Mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung zusammengebracht, setzen sie sich in Jodsilber und das salpetersaure Salz der Quecksilberbase um. Das salpetersaure Hydrargyräthyloxyd, $C_4H_5Hg_2ONO_5$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in wasserhellen Prismen. Durch Chlorwasserstoffsäure wird dasselbe in Chlorhydrargyräthyl, $C_4H_5 . Hg_2Cl$, verwandelt, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und der Jodverbindung ähnlich sich verhält.

Stickstoffhaltige organische Basen.

342. Dieselben kommen zum Theil fertig gebildet in der Natur vor, namentlich in dem Pflanzenreich, seltener in dem Thierreich, theils sind sie bis jetzt nur künstlich dargestellt worden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0226-6 DFG

Diejenigen Pflanzenbasen, welche die geröthete Lackmustinctur wieder blau färben, hat man früher organische Alkalien oder Alkaloïde genannt, ein Name, welcher später auf alle organische Basen ausgedehnt wurde. Die Alkaloïde sind zum Theil giftig und wirken in geringeren Dosen heilkräftig; einige derselben gehören zu den wirksamsten Heilmitteln.

In den Verbindungsverhältnissen entsprechen die organischen Basen theils, wie auch die vorhergehenden, dem hypothetischen Ammoniumoxyd, oder dem Kali, theils aber auch dem Ammoniak. Sie vereinigen sich nämlich entweder mit 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure (oder mit anderen Wasserstoffsäuren) in der Weise, dass dabei 1 Aeq. Wasser austritt, oder es wird hierbei kein Wasser abgeschieden. Mit Sauerstoffsäuren vereinigen sich letztere Basen nur bei Gegenwart von Wasser unter Aufnahme von 1 Aeq. Wasser. Erstere dagegen vereinigen sich unmittelbar mit den Sauerstoffsäuren, ohne dabei Wasser aufzunehmen. Die erstere, bis jetzt noch wenig zahlreiche Classe kann man als Ammoniumoxydbasen von den letzteren, den Ammoniakbasen, unterscheiden.

343. Die organischen Basen entstehen auf sehr verschiedene Weise. Bei den künstlich dargestellten Basen kann man folgende allgemeine Bildungsweisen unterscheiden:

1. Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit organischen Verbindungen. Bringt man Senföl, $C_8H_5NS_2$, mit wässerigem Ammoniak zusammen, so krystallisirt nach kurzer Zeit eine organische Basis, Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2 = C_8H_5NS_2 + NH_3$.

2. Durch Substitution eines Wasserstoffäquivalentes im Ammoniak durch organische Radicale. Jodäthyl und Ammoniak vereinigen sich zu jodwasserstoffsaurem Aethylamin, $C_4H_5J + NH_3 = C_4H_7N.HJ$.

3. Manche stickstoffhaltige Verbindungen verwandeln sich bei der Behandlung mit Kali, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in organische Basen. Das durch Vereinigung von Furfurol mit Ammoniak erhaltene indifferente Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, geht beim Kochen mit Kali in das Alkaloïd Furfurin, $C_{30}H_{12}N_2O_6$, über. Das Cyanäthyl, C_6H_5N, verwandelt sich mit Kalium in Berührung in das polymere Cyanäthin, $C_{18}H_{15}N_3$ $3(C_6H_5N) = C_{18}H_{15}N_3$.

4. Viele stickstoffhaltige Verbindungen geben bei der Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch in der Wärme, organische Basen. Dies findet statt, sowohl mit nicht basischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0227-2 DFG

Verbindungen, als auch mit schon vorher basischen. Das Kreatin, $C_8H_9N_3O_4$, geht beim Kochen mit Säuren in die Basis Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2$, über:

$$C_8H_9N_3O_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2HO.$$

Das Senföl verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser in die organische Basis Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$:

$$2(C_8H_5NS_2) + 2HO + 6PbO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO.CO_2).$$

Der Indigo, $C_{16}H_5NO_2$, liefert mit Kalihydrat destillirt Anilin, $C_{12}H_7N$:

$$C_{16}H_5NO_2 + 4(KO.HO) + 2HO = C_{12}H_7N + 4(KO.CO_2) + 4H.$$

In vielen Fällen kann man die Bildung organischer Basen aus nicht basischen stickstoffhaltigen Stoffen bis jetzt nicht so genau verfolgen wie in den angeführten Beispielen, aber die meisten stickstoffhaltigen Thier- und Pflanzenstoffe liefern bei der trocknen Destillation, oder der Fäulniss, neben Ammoniak auch organische Basen. In dem bei der Gewinnung des Leuchtgases aus Steinkohlen sich abscheidenden Theer sind viele organische Basen enthalten, wie Anilin, Picolin, Chinolin, Petinin, Lutidin u. s. w.

Die organischen Basen selbst geben bei der Einwirkung verschiedener Agentien oft zur Entstehung anderer organischer Basen Veranlassung.

Das Narcotin, $C_{46}H_{25}NO_{14}$, zersetzt sich bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in die Basis Cotarnin, $C_{26}H_{13}NO_6$, und in Opiansäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$:

$$C_{46}H_{25}NO_{14} + 4O = C_{26}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{10}O_{10} + 2HO.$$

Das Thiosinnamin, $C_8H_8N_2S_2$, verwandelt sich beim Kochen mit Bleioxyd in Sinnamin, $C_8H_6N_2$; $C_8H_8N_2S_2 + 2PbO = C_8H_6N_2 + 2PbS + 2HO$.

Bei der trocknen Destillation liefern viele nicht flüchtige organische Basen andere flüchtige Basen, besonders leicht bei Gegenwart von Alkalien. So geht das Chinin, $C_{20}H_{12}NO_2$, bei der Destillation über Kalihydrat in Chinolin, $C_{18}H_6N$, über:

$$C_{20}H_{12}NO_2 + 2KO + 6HO = C_{18}H_6N + 2(KO.CO_2) + 6H.$$

Viele organische Basen vereinigen sich mit Cyan zu neuen basischen Stoffen, oder man kann in ihnen 1, 2 oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_4), oder Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. ersetzen, ohne dass sie den Charakter von Basen verlieren. Eine jede Basis kann hierdurch als Mutterstoff für eine grosse Anzahl anderer Basen dienen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0228-8 DFG

Das Anilin, $C_{12}H_7N$, vereinigt sich mit Cyan zu der Basis Cyananilin, $C_{14}H_7N_2$:

$$C_{12}H_7N + C_2N = C_{14}H_7N_2.$$

Das Codeïn, $C_{36}H_{21}NO_6$, wird durch Behandlung mit Cyan in die Basis Bicyancodeïn, $C_{40}H_{21}N_3O_6$, übergeführt:

$$C_{36}H_{21}NO_6 + 2C_2N = C_{40}H_{21}N_3O_6.$$

Aus dem Anilin lassen sich durch Substitution viele andere organische Basen ableiten, von welchen wir nur einen kleinen Theil hier anführen, nämlich:

Jodanilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\J\end{matrix}\right\}N$,

Bromanilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right\}N$,

Chloranilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}N$,

Nitranilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\X\end{matrix}\right\}N$,

Aethylanilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$,

Bibromanilin . . . . . $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}N$.

5. Eine eigenthümliche Entstehungsweise organischer Basen ist die Reduction von Nitroverbindungen. Werden dieselben mit Schwefelwasserstoff behandelt, so treten für jedes Aequivalent Untersalpetersäure 4 Aeq. Sauerstoff aus, die sich mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs vereinigen, und 2 Aeq. Wasserstoff treten dafür ein. Man kann hiernach annehmen, dass die Untersalpetersäure, NO_4, in Amid, NH_2, verwandelt wird.

Das Nitrobenzol, $C_{12}H_5NO_4$, verwandelt sich bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Anilin: $C_{12}H_5O_4N + 6HS = C_{12}H_7N + 4HO + 6S$.

Das Nitranisol, $C_{14}H_7(NO_4)O_2$, wird durch Schwefelwasserstoff in Anisidin, $C_{14}H_7(H_2N)O_2$, übergeführt.

Enthalten die Nitroverbindungen mehrere Aequivalente Untersalpetersäure, so wird meistens nur 1 Aeq. davon durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die entstehende Basis ist daher untersalpetersäurehaltig.

Das Binitrobenzol, $C_{12}H_4(NO_4)_2$, wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Nitranilin, $C_{12}H_6(NO_4)N$, verwandelt:

$$C_{12}H_4(NO_4)_2 + 6HS = C_{12}H_6(NO_4)N + 4HO + 6S.$$

Nur in einzelnen Fällen wird auch das zweite Aequivalent Untersalpetersäure zersetzt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0229-6 DFG

Das Binitronaphtalin, $C_{20}H_6(NO_4)_2$, geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Naphtidin, $2(C_{10}H_5N)_2$, über:

$$C_{20}H_6(NO_4)_2 + 12HS = C_{20}H_{10}N_2 + 8HO + 12S.$$

---

344. Die organischen Basen lassen sich in ihrer Zusammensetzungsweise mit dem Ammoniak vergleichen, zunächst die sauerstoff- und schwefelfreien. Betrachtet man das Ammoniak als eine Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 einzelnen Aequivalenten Wasserstoff, und schreibt die Formel desselben: $N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$, so lassen sich entsprechend die meisten sauerstofffreien organischen Basen betrachten als Verbindungen von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. verschiedener Radicale, z. B. Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl, Wasserstoff u. s. w. Bezeichnen wir solche zusammengesetzte Radicale mit A, B, C, so lassen sich drei verschiedene Gruppen solcher Basen annehmen, in welchen nämlich entweder 1, 2 oder 3 Aeq. der zusammengesetzten Radicale die Stelle des Wasserstoffs in dem Ammoniak eingenommen haben.

Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
Amidbasen.	Imidbasen.	Nitrilbasen.
$N\left.\begin{matrix}H\\H\\A\end{matrix}\right\}$	$N\left.\begin{matrix}H\\A\\B\end{matrix}\right\}$	$N\left.\begin{matrix}A\\B\\C\end{matrix}\right\}$
$N\left.\begin{matrix}H\\H\\B\end{matrix}\right\}$	$N\left.\begin{matrix}H\\A\\C\end{matrix}\right\}$	
$N\left.\begin{matrix}H\\H\\C\end{matrix}\right\}$	$N\left.\begin{matrix}H\\B\\C\end{matrix}\right\}$	

Alle Glieder dieser drei Reihen, welche 1 Aeq. Stickstoff enthalten, stimmen in ihren Verhältnissen mit dem Ammoniak nahe überein. Sie sind ohne Zersetzung flüchtig, und vereinigen sich mit 1 Aeq. Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, sowie mit 1 Aeq. Sauerstoffsäure und 1 Aeq. Wasser zu neutralen Salzen. Man muss hiernach annehmen, dass sie durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff in ein dem Ammonium, NH_4, ähnliches Radical sich verwandeln, welches die Fähigkeit besitzt, mit 1 Aeq. Sauerstoff ein basisches Oxyd zu bilden, und mit 1 Aeq. Chlor, Brom oder Jod zu Haloïdsalzen sich zu vereinigen; sobald man aber das basische Oxyd aus den Verbindungen mit Säuren darzustellen versucht, so zerfällt es, wie das Ammoniumoxyd, in Wasser und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0230-7 DFG

einen dem Ammoniak entsprechenden Körper, welchen wir Basis nennen, obwohl derselbe erst in Verbindung mit Wasser die Eigenschaften eines Metalloxydes erhält.

In derselben Weise verhalten sich auch viele sauerstoffhaltige Basen, besonders diejenigen, welche in der Natur sich finden. Sie vereinigen sich mit den Wasserstoffsäuren, und gehen Verbindungen mit Säurehydraten ein, ohne Wasser abzuscheiden.

Verschieden von allen diesen organischen Basen verhält sich eine Anzahl sauerstoffhaltiger Basen, welche dem Ammoniumoxyd entsprechen, und welche sich mit wasserfreien Sauerstoffsäuren unmittelbar vereinigen, sowie auch mit Wasserstoffsäuren, mit letzteren unter Abscheidung von Wasser. Bezeichnet man das Ammoniumoxyd durch die Formel: $N\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O$, so lassen sich die entsprechenden Basen durch $N\left.\begin{matrix}A\\B\\C\\D\end{matrix}\right\}O$, darstellen. Sie unterscheiden sich von dem Ammoniumoxyd, insofern sie aus ihren Salzen abgeschieden werden können, während das Ammoniumoxyd hierbei stets in Ammoniak und Wasser zerfällt, $NH_4O = NH_3 + HO$. Diese organischen Basen, welche man Ammoniumbasen nennen kann, sind indessen nicht ohne Zersetzung flüchtig, sie zerfallen im Gegentheil beim Erhitzen in Basen der dritten vorhergehenden Reihe (Nitrilbasen), während das vierte Radical in Verbindung mit Sauerstoff abgeschieden wird:

$$N(A.B.C.D)O = N(A.B.C) + D.O.$$

Alle organischen Basen gehen in Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure mit Zweifach-Chlorplatin eine dem Platinsalmiak, $PtCl_2 + NH_4Cl$, entsprechende Verbindung ein, welche häufig in Wasser schwer löslich oder unlöslich ist. Aehnlich dem Ammoniak vereinigen sich ihre chlorwasserstoffsauren Salze ferner mit Einfach-Chlorquecksilber und Dreifach-Chlorgold.

Wir wollen die soeben betrachteten Verhältnisse an einigen Beispielen näher darlegen.

Als Amidbasen führen wir an:

Aethylamin . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Phenylamin (Anilin) $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$,

Amylamin . . . . . $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, Methylamin . . . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0231-3 DFG

Als Imidbasen.

Biäthylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, Aethylophenylamin (Aethylanilin) $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$,

Biamylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C_{10}\,H_{11} \\ C_{10}\,H_{11} \\ H \end{matrix}\right\} N$, Methylanilin . . . . . $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_{12}\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Als Nitrilbasen·

Triäthylamin . . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N$, Biäthylanilin. . . . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N$,

Amylobiäthylamin $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N$, Methyläthylanilin . . $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_2\,H_3 \\ C_{10}\,H_{11} \end{matrix}\right\} N$.

Als Ammoniumoxydbasen·

Teträthylammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} NO.HO$, Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat $\left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_{10}\,H_{11} \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} NO.HO$.

Die Verbindungen mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren dieser Körper erfolgen in folgender Weise.

Aethylamin, $C_4\,H_7\,N$, und Chlorwasserstoff geben chlorwasserstoffsaures Aethylamin, $C_4\,H_7\,N.HCl$, oder Chloräthylammonium, $C_4\,H_8\,N.Cl$. Teträthylammoniumoxyd, $C_{16}\,H_{20}\,NO$, giebt mit Chlorwasserstoff Chlorteträthylammonium unter Austreten von Wasser: $C_{16}\,H_{20}\,NO + HCl = C_{16}\,H_{20}\,NCl + HO$.

Mit Schwefelsäurehydrat vereinigt sich das Aethylamin zu schwefelsaurem Aethylamin (oder richtiger, schwefelsaurem Aethylammoniumoxyd), $C_4\,H_7\,N.HO.SO_3$. Das Teträthylammoniumoxyd scheidet aus dem Schwefelsäurehydrat Wasser ab und bildet schwefelsaures Teträthylammoniumoxyd· $C_{16}\,H_{20}\,NO + HO.SO_3 = C_{16}\,H_{20}\,NO.SO_3 + HO$.

Zu den sauerstoffhaltigen Basen, welche sich wie Ammoniak und nicht wie Ammoniumoxyd verhalten, gehört z. B. Morphin, $C_{34}\,H_{19}\,NO_6$; es vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure zu $C_{34}\,H_{19}\,NO_6.HCl$, welches als chlorwasserstoffsaures Morphin oder, wenn man die Ammoniumtheorie consequent durchführen will, als Chlormorphium, $C_{34}\,H_{20}\,NO_6.Cl$, betrachtet werden kann.

Mit Schwefelsäurehydrat vereinigt sich das Morphin, ohne Abscheidung von Wasser, zu $C_{34}\,H_{19}\,NO_6.HO.SO_3$, schwefelsaurem Morphin oder, der Ammoniumtheorie zufolge, zu schwefelsaurem Morphiumoxyd, $C_{34}\,H_{20}\,NO_6.SO_3$. Wir wer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0232-8 DFG

den der Kürze halber uns stets der ersteren Bezeichnung bedienen.

Wir theilen die stickstoffhaltigen organischen Basen in drei Gruppen und unterscheiden

1) sauerstoff- und schwefelfreie Basen,
2) sauerstoffhaltige Basen,
3) schwefelhaltige Basen.

Sauerstoff- und schwefelfreie Basen.

345. Dieselben bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, finden sich seltener in der Natur, sondern sind meistens künstlich dargestellt. Wir trennen sie in

A) flüchtige Basen,
B) nicht flüchtige Basen.

A. Flüchtige Basen.

346. Die flüchtigen Basen kommen in ihren Eigenschaften und ihrem ganzen Verhalten zunächst mit dem Ammoniak überein, mit dem sie zum Theil leicht verwechselt werden.

Sie enthalten in einem Aequivalent mit wenigen Ausnahmen 1 Aeq. Stickstoff.

---

1. Basen der Reihe: $C_{2n} H_{2n+3} N$.

347. Hierher gehören alle die Basen, welche neben Wasserstoff nur die Radicale Methyl, Aethyl, Butyl, Amyl u. s. w. enthalten.

Sie zeigen eine allgemeine Entstehung, welche wir näher betrachten wollen, nämlich aus Ammoniak und den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale. Erhitzt man concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad, so entsteht zuerst jodwasserstoffsaures Aethylamin:

$$C_4 H_5 J + N H_3 = C_4 H_7 N . H J.$$

Scheidet man hieraus das Aethylamin durch Kali und kocht es von Neuem mit Jodäthyl, so bildet sich jodwasserstoffsaures Biäthylamin·

$$C_4 H_7 N + C_4 H_5 J = C_8 H_{11} N . H J.$$

Das Biäthylamin, von Neuem mit Jodäthyl erhitzt, geht in jodwasserstoffsaures Triäthylamin über:

$$C_8 H_{11} N + C_4 H_5 J = C_{12} H_{15} N . H J.$$

Das Triäthylamin vereinigt sich endlich noch mit Jodäthyl zu Jodteträthylammonium:

$$C_{12} H_{15} N + C_4 H_5 J = C_{16} H_{20} N J,$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0233-4 DFG

dessen Basis nicht mehr zu dieser Classe gehört, da sie an der Stelle des Jods Sauerstoff enthält.

Diese Basen kommen zum grossen Theil in dem Steinkohlentheeröl und in dem bei der trocknen Destillation thierischer Stoffe auftretenden Oel vor.

Wir haben diese organischen Basen in drei Abtheilungen gebracht, nämlich

a) in Amidbasen, bestehend aus H.H.R.N (wenn R, R′, R″ organische Radicale bezeichnen).
b) Imidbasen, bestehend aus H.R′.R.N.
c) Nitrilbasen, bestehend aus R″.R′.R.N.

---

a. Amidbasen.

348. Ausser der vorhin angeführten allgemeinen Entstehungsweise dieser Basen aus Ammoniak und den Jodverbindungen der Alkoholradicale kennt man noch eine andere, nur den Amidbasen eigenthümliche, nämlich aus den Cyansäure-Aethern. Sowie das Cyansäurehydrat mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, so zerlegen sich die Cyansäure-Aether in Kohlensäure und Amidbasen:

$$HO.C_2NO + 2HO = 2CO_2 + NH_3.$$

$$\underbrace{C_4H_5O.C_2NO}_{\text{cyansaures Aethyloxyd.}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}},$$

Einzelne dieser Amidbasen entstehen aber ausserdem noch in sehr vielen Fällen, z. B. der trocknen Destillation thierischer oder vegetabilischer Stoffe, beim Erhitzen von Pflanzenalkalien mit Kalihydrat u. a. m., welche wir bei den einzelnen Fällen anführen werden. Man kennt folgende Glieder dieser Reihe:

Methylamin	C_2H_5N,
Aethylamin	C_4H_7N,
Propylamin (?)	C_6H_9N,
Butylamin	$C_8H_{11}N$,
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$.

Methylamin: $C_2H_5N = C_2H_3.H_2N$.

349. Das Methylamin entsteht bei der Zersetzung des cyansauren Methyloxyds mit Kali, bei der Behandlung von Jodmethyl mit Ammoniak, sowie ausserdem bei der Zersetzung des Methylharnstoffs ($C_4H_6N_2O_2$) mit Kali, $C_4H_6N_2O_2 + 2(HO.KO) = 2(KO.CO_2) + NH_3 + C_2H_5N$; ferner beim Erhitzen verschiedener Alkaloïde mit Kali, z. B. Caffeïn, Morphin und Codeïn. Es findet sich in dem Steinkohlentheeröl und dem Thieröl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0234-0 DFG

Zur Darstellung des Methylamins in reinem Zustande bindet man dasselbe zuerst an Chlorwasserstoffsäure und mischt das trockne chlorwasserstoffsaure Methylamin in einer Retorte mit Aetzkalk. Das Methylamin entweicht als ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muss. Einige Grade unter 0 erkaltet, wird es flüssig; es riecht fast wie Ammoniak, doch erinnert der Geruch an faule Fische. Seine Dampfdichte ist 1,08, wonach das Aequivalent desselben im Dampfzustand 4 Volume einnimmt. Es reagirt alkalisch wie Ammoniak und bildet mit Salzsäure-Dämpfen starke weisse Nebel. Es lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit gelblicher Flamme, wodurch es von dem Ammoniak sich unterscheidet. Von Wasser wird es in grösserer Menge aufgenommen wie irgend ein anderes Gas: ein Volum Wasser absorbirt bei 12° 1150 Volume Methylamingas. Die wässerige Lösung fällt alle Metalloxydlösungen wie das Ammoniak. Zinksalze und Kupferoxydsalze geben einen in überschüssigem Methylamin löslichen Niederschlag; der in Kadmium-, Nickel- und Kobaltlösungen erzeugte Niederschlag löst sich in überschüssigem Methylamin nicht auf (Unterschied von Ammoniak).

Durch Jod (und ähnlich durch Chlor und Brom) wird aus der Lösung von Methylamin granatrothes Bijodmethylamin, $C_2H_3J_2N$, gefällt, während die Lösung jodwasserstoffsaures Methylamin enthält:

$$3\,(C_2H_5N) + 4\,J = C_2H_3J_2N + 2\,(C_2H_5N.HJ).$$

Beim Erhitzen mit Kalium zersetzt es sich vollständig in Cyankalium und Wasserstoff; 4 Volume Aethylamin liefern hierbei 10 Volume Wasserstoffgas, $C_2H_5N + K = K.C_2N + H_5$. Das Methylamin bildet mit den Säuren neutrale leicht lösliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Methylamin, $C_2H_5N.HCl$, krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die an feuchter Luft zerfliessen. Es schmilzt etwas über 100° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Mit Platinchlorid giebt es ein in goldgelben Schuppen krystallisirendes Salz, $C_2H_5N.HCl + PtCl_2$, das in heissem Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol ist. Methylamin-Goldchlorid, $C_2H_5N.HCl + AuCl_3$, krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das schwefelsaure Methylamin, $C_2H_5N.HO.SO_3$, und das salpetersaure Methylamin, $C_2H_5N.HO.NO_5$, sind in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Letzteres Salz löst sich auch in Alkohol.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0235-6 DFG

Das Methylamin bildet mit Platinchlorür ähnliche Basen wie das Ammoniak (I. 674.). Platinchlorür verwandelt sich beim Kochen mit Methylaminlösung in ein gelbes Pulver, $PtCl.C_2H_5N$. Kocht man dasselbe mit überschüssigem Methylamin, so löst es sich auf und beim Abdampfen krystallisirt chlorwasserstoffsaures Platinmethylamin:

$$C_4H_9PtN_2.HCl = \left.\begin{matrix} C_2H_5 & N \\ C_2\begin{pmatrix} H_4 \\ Pt \end{pmatrix} & N \end{matrix}\right\} HCl.$$

Aethylamin: $C_4H_7N = C_4H_5.H_2N$.

350. Das Aethylamin entsteht nur aus Alkohol und Ammoniakverbindungen auf verschiedene Weise, die wir schon früher angeführt haben. Man stellt es, wie das Methylamin, durch Erwärmen des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Kalk dar. Es ist eine leicht bewegliche, bei + 18° siedende Flüssigkeit, von durchdringend ammoniakalischem Geruch, die mit Wasser in jedem Verhältniss sich mischen lässt. Sein specif. Gewicht ist 0,696 bei 8°, und seine Dampfdichte 1,577. Es verhält sich gegen Metalllösungen wie das Methylamin, doch löst es, im Ueberschuss angewendet, die aus Alaunlösung zuerst gefällte Thonerde wieder auf. Das Aethylamin treibt aus Ammoniaksalzen beim Erwärmen das Ammoniak vollständig aus.

Leitet man Chlorgas in eine verdünnte Aethylaminlösung, so scheidet sich Dichloräthylamin, $C_4H_5Cl_2N$, als eine schwere, gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch ab, die bei 91° siedet, während in der Lösung chlorwasserstoffsaures Aethylamin gelöst bleibt: $3(C_4H_7N) + 4Cl = C_4H_5Cl_2N + 2(C_4H_7N.HCl)$. Aehnlich verhalten sich Brom und Jod.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin, $C_4H_7N.HCl$, krystallisirt in grossen zerfliesslichen Blättern, die bei 80° schmelzen und bei 320° sieden. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet dasselbe ein in orangegelben Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_4H_7N.HCl + PtCl_2$, das in Wasser, weniger in Alkohol löslich ist. Aehnliche Doppelsalze bildet es mit Quecksilber- und Goldchlorid. Ersteres hat die Formel $C_4H_7N.HCl.HgCl$; letzteres, welches in goldgelben Prismen krystallisirt, ist $C_4H_7N.HCl + AuCl_3$.

Mit Kohlensäuregas bildet das Aethylamin eine schneeweisse Masse von wasserfreiem kohlensaurem Aethylamin, $C_4H_7N.CO_2$, die aus Chlorbariumlösung erst nach einiger Zeit kohlensauren Baryt fällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0236-2 DFG

Das schwefelsaure Aethylamin krystallisirt nicht, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salpetersaure Aethylamin ist zerfliesslich.

Gegen Platinchlorür verhält sich das Aethylamin wie das Ammoniak. Es bildet damit zuerst Aethylaminplatinchlorür, $C_4 H_7 N . Pt Cl$, welches beim Kochen mit überschüssigem Aethylamin sich löst, worauf beim Eindampfen chlorwasserstoffsaures Platinäthylamin, $C_4 H_7 N . C_4 H_6 Pt N . H Cl + 2 HO$, krystallisirt.

Amylamin: $C_{10} H_{13} N = C_{10} H_{11} . H_2 N$.

351. Das Amylamin besitzt dieselben Bildungsweisen wie das Aethylamin. Es ist eine leichte, farblose, sehr ätzende Flüssigkeit von 0,750 specif. Gewicht, die bei 95° siedet und mit leuchtender Flamme verbrennt, wenn man sie anzündet. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, die sich gegen Metallsalze wie das Aethylamin verhält. An der Luft zieht es Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches kohlensaures Amylamin.

Das chlorwasserstoffsaure Amylamin, $C_{10} H_{13} N . H Cl$, bildet weisse, fettig anzufühlende Schuppen, die in Wasser und in Alkohol löslich sind. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in goldgelben Blättern krystallisirendes, in warmem Wasser lösliches Doppelsalz, $C_{10} H_{13} N . H Cl + Pt Cl_2$.

---

b. Imidbasen.

352. Diese Basen enthalten 2 Aeq. Alkoholradicale und 1 Aeq. Wasserstoff mit Stickstoff verbunden (die hypothetische Verbindung H N nannte man Imid). Man kennt in dieser homologen Reihe nur zwei Basen, nämlich das

Biäthylamin . . . . $C_4 H_5 . C_4 H_5 . H . N$,
und das Biamylamin . . . . $C_{10} H_{11} . C_{10} H_{11} . H . N$.

Biäthylamin: $C_8 H_{11} N$.

353. Man stellt es durch Erwärmen von Aethylamin mit Bromäthyl dar, wobei das bromwasserstoffsaure Biäthylamin, $C_8 H_{11} N . H Br$, in gelben Nadeln sich abscheidet: $C_4 H_7 N + C_4 H_5 Br = C_8 H_{11} N . H Br$. Die durch Kali abgeschiedene Base ist eine sehr flüchtige, leicht entzündliche, in Wasser sehr lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Sie ist mit dem Butylamin, $C_8 H_{11} N$, metamer, welches als Amidbase $C_8 H_9 . H_2 N$ geschrieben wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0237-8 DFG

Biamylamin: $C_{20} H_{23} N$.

354. Bei mehrtägigem Erhitzen von Amylamin mit Bromamyl erhält man eine feste Masse von bromwasserstoffsaurem Biamylamin, $C_{10} H_{13} N + C_{10} H_{11} Br = C_{20} H_{23} N . H Br$. Die durch Kali aus diesem Salz abgeschiedene Basis ist eine ölartige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, die bei 280° siedet und mit Säuren schwerlösliche Salze bildet.

---

c. Nitrilbasen.

355. Die Nitrilbasen enthalten 3 Aeq. Alkoholradicale mit 1 Aeq. Stickstoff verbunden. Sie zeigen besonders häufige Isomerien, sowohl unter sich, als mit Amid- und Imidbasen derselben homologen Reihe, so dass die blosse Analyse keinen Aufschluss über die Identität oder Verschiedenheit solcher Basen gewährt. Die Base $C_6 H_9 N$ kann z. B. sein:

$$\text{Propylamin} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \left.\begin{matrix} C_6 H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = C_6 H_9 N,$$

$$\text{oder Methyläthylamin} \quad \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = C_6 H_9 N,$$

$$\text{oder Trimethylamin} \quad . \quad \left.\begin{matrix} C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} N = C_6 H_9 N.$$

Trimethylamin: $C_6 H_9 N = (C_2 H_3)_3 N$.

356. Das Trimethylamin wurde bis jetzt nur in der Häringslake mit Bestimmtheit nachgewiesen, doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die aus Codeïn und Narcotin, durch Behandlung mit Kalihydrat, sowie die aus dem stinkenden Gänsefuss (*Chenopodium vulvaria*) erhaltenen Basen, welche man Propylamin nannte, gleichfalls Trimethylamin sind. Es ist in Wasser leicht löslich, und giebt mit Chlorwasserstoffsäure ein in Nadeln krystallisirendes zerfliessliches Salz. Es riecht stark nach Häringen. Künstlich bildet es sich bei der Behandlung von Bimethylamin mit Jodmethyl: $C_4 H_7 N + C_2 H_3 J = C_6 H_9 N . H J$.

Triäthylamin: $C_{12} H_{15} N = (C_4 H_5)_3 N$.

357. Diese Base wird leicht durch Behandlung von Biäthylamin mit Bromäthyl erhalten, wobei nach kurzem Sieden die Flüssigkeit zu faserigen Krystallen von bromwasserstoffsaurem Tri-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0238-4 DFG

äthylamin, $C_{12}H_{15}N.HBr$, erstarrt: $C_8H_{11}N + C_4H_5Br = C_{12}H_{15}N.HBr$. Durch Destillation mit Kali erhält man daraus die freie Base als eine farblose, leichte, stark alkalische Flüssigkeit, die in Wasser nicht sehr löslich ist.

Methyläthylamylamin: $C_{16}H_{19}N = C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.N$.

358. Das Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat (384) zersetzt sich bei der trocknen Destillation in Wasser, ölbildendes Gas und Methylät hylamylamin:

$$C_2H_3(C_4H_5)_2C_{10}H_{11}.NO.HO = C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.N + C_4H_4 + 2HO.$$

Es ist ein farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Oel, von aromatischem Geruch und Geschmack und alkalischer Reaction, das bei 135° siedet. Das Platindoppelsalz der Basis, $C_{16}H_{19}N.HCl + PtCl_2$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Behandelt man die Nitrilbasen in zugeschmolzenen Röhren mit den Jodverbindungen des Methyls, Aethyls oder Amyls, so vereinigen sich beide zu den Jodverbindungen der Ammoniumbasen, welche für sich abgeschieden Sauerstoff enthalten, und daher später erst beschrieben werden.

---

2. Basen der Reihe: $C_{2n}H_{2n-5}N$.

359. Durch die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n-5}N$ sind zwei Reihen isomerer Basen bezeichnet, die einander parallel gesetzt werden können.

Man kennt von beiden Reihen folgende Glieder:

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

Pyridin; Picolin; Lutidin.

360. Das Picolin findet sich in dem Steinkohlentheeröl und dem Thieröl (sogenanntem Dippel'schen Oel) vermengt mit vielen anderen Stoffen, namentlich auch mit den Basen derselben homologen Reihe. Unterwirft man Thieröl einer fractionirten Destillation, schüttelt das ölige Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Basen desselben auflöst, kocht diese saure Lö-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0239-2 DFG

sung einige Zeit, bis alle flüchtigen Stoffe, welche von der Säure nicht zurückgehalten werden, entfernt sind, und destillirt endlich den Rückstand mit Kalkhydrat, so geht eine Anzahl gemengter Basen über, welche zuerst durch Kalihydrat von Wasser befreit und durch Rectification getrennt werden. Erhitzt man nämlich das Gemenge der Basen in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer, so gehen zuerst Methylamin, Propylamin (Trimethylamin), Butylamin und Amylamin über, sobald aber der Siedepunkt auf 132° gestiegen ist, so destillirt Picolin, das man durch wiederholte Rectificationen rein erhält. Die bei etwa 115° übergehende Base ist Pyridin, $C_{10}H_5N$; eine farblose, in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Flüssigkeit, die an der Luft sich nicht verändert, und mit den Säuren in Wasser, weniger leicht in Alkohol lösliche Salze bildet. Die über 138° siedenden Theile enthalten eine andere Basis, Lutidin, $C_{14}H_9N$, welche bei 154° rein überdestillirt. Dieses ist weniger löslich in Wasser, namentlich wenig in der Wärme, und bildet mit den Säuren leicht lösliche Salze. Die Hauptmasse dieser Basen besteht indessen aus Picolin, $C_{12}H_7N$. Ausser aus dem Steinkohlentheeröl und dem Thieröl kann man auch durch Erhitzen von Piperin mit Natronkalk Picolin erhalten.

Das Picolin ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruch und brennend bitterem Geschmack, die bei 133° siedet. Sein specif. Gewicht ist 0,955. Es lässt sich mit Wasser vermischen, nicht mit Salzlösungen. An der Luft verändert es sich nicht.

Mit den Säuren bildet es in Wasser und Weingeist lösliche, oft zerfliessliche Salze.

Anilin, $C_{12}H_7N$.

361. Das Anilin ist ein für die Theorie der organischen Basen sehr wichtiger Stoff, insofern die Untersuchung des Verhaltens desselben die interessantesten Aufschlüsse über die Constitution der organischen Basen gegeben hat. Das Anilin, das man früher auch Krystallin oder Kyanol nannte, wurde im Steinkohlentheeröl, unter den Destillationsproducten des Indigos, sowie bei dem Erhitzen von Phenylsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren und endlich durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelammonium erhalten. Man stellt es am leichtesten aus dem Indigo dar, indem man denselben in concentrirte Kalilösung einträgt, die Lösung eindampft und den Rückstand in eisernen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0240-2 DFG

Retorten destillirt. Die Bildung des Anilins aus Indigoblau geschieht nach der Gleichung: $C_{16}H_5NO_2 + 6\,HO + 4\,KO = C_{12}H_7N + 4(KO.CO_2) + 4\,H$. Aus Nitrobenzol wird das Anilin dargestellt, indem man die alkoholische Lösung desselben zuerst mit Ammoniak, dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Man kocht die Flüssigkeit, nachdem man sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt hat, und scheidet aus dem rückbleibenden chlorwasserstoffsauren Salz das Anilin durch Kalihydrat ab. Die Entstehung des Anilins aus dem Nitrobenzol erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_5NO_4 + 6\,HS = C_{12}H_7N + 4\,HO + 6\,S.$$

Das Anilin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die erst in fester Kohlensäure erstarrt. Sie siedet bei 182°, der Dampf brennt mit russender Flamme. Das specif. Gewicht des Anilins ist 1,020. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und fetten Oelen auf, wird aber nur in sehr geringer Menge von Wasser aufgelöst und ertheilt demselben eine sehr schwache alkalische Reaction. Die kleinste Menge von Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine tief purpurviolette Färbung. Die Lösungen der Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb, welche Eigenschaft indessen auch anderen Basen in geringerem Grade zukommt. Das Anilin und dessen Verbindungen färben sich an der Luft bald braun und verharzen.

Das Anilin ist eine Amidbase und kann als solche den Namen Phenylamin, $C_{12}H_5.H.H.N$, erhalten. Verbindungen desselben Radicals Phenyl haben wir schon früher in der Phenylsäure und dem Benzol kennen gelernt.

362. Anilinsalze. Das Anilin vereinigt sich mit den Säuren und bildet damit leicht krystallisirbare, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Anilin, $C_{12}H_7N.HCl$, krystallisirt leicht in feinen Nadeln, die sich unverändert sublimiren lassen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in Wasser ziemlich lösliches, in Alkohol schwer lösliches, in Aether unlösliches Salz, $C_{12}H_7N.HCl + PtCl_2$, das in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Schwefelsaures Anilin, $C_{12}H_7N.HO.SO_3$. Eine Mischung von Anilin und Schwefelsäure erstarrt sogleich zu einem Krystallbrei. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich.

Phosphorsaures Anilin. Setzt man einen Ueberschuss

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0241-8 DFG

von Anilin zu Phosphorsäure, so krystallisirt ein Salz von der Formel $2\,(C_{12}H_7N.HO)HO.PO_5$, in perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser und Aether leicht löslich sind. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes Phosphorsäure, so erhält man beim Eindampfen ein saures phosphorsaures Anilin von der Formel: $C_{12}H_7N.HO.2HO.PO_5$, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol, sowie in Aether löslich ist.

Oxalsaures Anilin, $C_{12}H_7N.HO.C_2O_3$, scheidet sich beim Vermischen von Anilin mit Oxalsäurelösung in glänzenden rhombischen Säulen ab.

Das Anilin vereinigt sich ausserdem noch mit Quecksilberchlorid zu $HgCl + C_{12}H_7N$, welche Verbindung beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Sublimat und Anilin in perlmutterglänzenden Blättchen niederfällt.

Substitutionsproducte des Anilins.

363. Man kann in dem Anilin 1,2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor- oder Bromäquivalenten ersetzen, wodurch neue Basen entstehen, deren Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, indessen abnimmt, so dass die letzten Producte kaum mehr basischer Natur sind. In gleicher Weise lässt sich 1 Aeq. Wasserstoff durch Jod oder Untersalpetersäure substituiren. Alle diese Substitutionen geschehen wahrscheinlich innerhalb des Phenyläquivalents. Man kann aber auch den in dem Anilin neben Phenyl enthaltenen Wasserstoff durch die Alkoholradicale ersetzen, wodurch verschiedene Imid- und Nitrilbasen entstehen. Das Anilin vereinigt sich ferner mit Cyan, ohne dass dieses Wasserstoff ersetzt, und bildet damit eine neue eigenthümliche Basis.

Chloranilin.

364. Das Anilin wird durch Chlorgas lebhaft unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure angegriffen und in eine schwarze theerartige Masse verwandelt, welche zum Theil aus Trichloranilin besteht. In Folge der heftigen Einwirkung des Chlors haben aber noch weitere Zersetzungen stattgefunden. Das Chloranilin, $C_{12}H_6ClN$, lässt sich dagegen aus dem Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, durch Destillation mit concentrirter Kalilauge darstellen, und geht hierbei in Form von Oeltropfen über, welche bald krystallinisch erstarren. Es krystallisirt in regulären Octaëdern und ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, wenig in Wasser. Es schmilzt bei 57° und verflüchtigt sich beim Erhitzen zum Theil

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0242-4 DFG

unzersetzt. Es vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren farblosen Salzen, welche sämmtlich sauer reagiren.

Die Bildung des Chloranilins aus Chlorisatin geschieht nach der Gleichung: $C_{16}H_4ClNO_4 + 4(KO.HO) = C_{12}H_6ClN + 4(KO.CO_2) + 2H$.

Das chlorwasserstoffsaure Chloranilin, $C_{12}H_6ClN.HCl$, bildet grosse durchsichtige Krystalle, die beim gelinden Erwärmen sublimiren. Mit Zweifach-Chlorplatin giebt die Lösung dieses Salzes einen gelben krystallinischen Niederschlag, $C_{12}H_6ClN.HCl + PtCl_2$, der in Wasser, Alkohol und Aether nur wenig löslich ist.

Das Bichloranilin, $C_{12}H_6Cl_2N$, entsteht ganz entsprechend wie die vorhergehende Base aus Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, und wird in langen prismatischen Krystallen erhalten.

Das Trichloranilin, $C_{12}H_4Cl_3N$, wird durch Behandlung von Anilin oder Chloranilin mit überschüssigem Chlor gebildet, und aus der zähen Masse durch Destillation mit Kalilauge in grossen Krystallen erhalten. Es ist nur wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Man kennt keine Verbindungen desselben mit Säuren, zu denen es jedenfalls nur eine ganz geringe Verwandtschaft hat, wenn man es überhaupt noch zu den Basen rechnen darf.

Bromanilin.

365. Man kennt drei bromhaltige Substitutionsproducte des Anilins nämlich:

Bromanilin . . . . . $C_{12}H_6BrN$,
Bibromanilin . . . . . $C_{12}H_5Br_2N$,
Tribromanilin . . . . $C_{12}H_4Br_3N$,

wozu noch das gleichzeitig Chlor und Brom enthaltende

Chlorobibromanilin . . $C_{12}H_4ClBr_2N$,

kommt. Sie entstehen genau in derselben Weise wie die Chloraniline und stimmen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Chlorverbindungen genau überein. So krystallisirt das Bromanilin wie die Chlorbase in regulären Octaëdern und gleicht derselben auch sonst hinsichtlich des Geruchs, Geschmacks und der übrigen Eigenschaften. Das Chlorobibromanilin, welches durch Behandlung des Chloranilins mit wasserfreiem Brom entsteht, ist so wenig basisch wie das Trichloranilin oder das Tribromanilin.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0243-0 DFG

Jodanilin: $C_{12}H_6JN$.

366. Das Jodanilin entsteht durch unmittelbare Einwirkung von Jod auf Anilin. Versetzt man Anilin mit Jod, so erstarrt dasselbe bald zu einer krystallinischen Masse von jodwasserstoffsaurem Jodanilin, $C_{12}H_7N + 2J = C_{12}H_6JN . HJ$. Löst man dieselbe in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen auf, so krystallisirt beim Erkalten gefärbtes chlorwasserstoffsaures Jodanilin, das man durch wiederholte Krystallisationen zuletzt farblos erhält. Aus diesem Salz wird das Jodanilin durch Ammoniak in blendend weissen Krystallen abgeschieden. Es ist wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 54° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt.

Mit den Säuren bildet es schwerlösliche Salze, die leicht krystallisiren.

Das chlorwasserstoffsaure Jodanilin, $C_{12}H_6JN . HCl$, krystallisirt in Blättern, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in Alkohol. Mit Platinchlorid giebt es ein orangegelbes, krystallinisches Doppelsalz, $C_{12}H_6JN . HCl + PtCl_2$, das in Wasser schwerlöslich, in Aether unlöslich ist.

Nitranilin, $C_{12}H_6N_2O_4 = C_{12}H_6XN$.

367. Das Nitranilin, welches als Anilin betrachtet werden kann, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Untersalpetersäure ($NO_4 = X$) ersetzt ist, entsteht aus Binitrobenzol durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff·

$$C_{12}H_4N_2O_8 + 6HS = C_{12}H_6NO_4N + 4HO + 6S.$$

Am besten leitet man in eine alkoholische Auflösung von Binitrobenzol zuerst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff, entfernt durch Chlorwasserstoffsäure allen gelösten Schwefel und scheidet die Base durch Kali ab. Das Nitranilin krystallisirt in langen gelben Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, leichter in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Es schmeckt brennend süss, schmilzt bei dem Erwärmen auf 110°, sublimirt aber schon bei 100°. Ueber 285° siedet es und destillirt ohne Rückstand.

Das Nitranilin verbindet sich mit den Säuren zu sauer reagirenden, krystallisirbaren Salzen. Das chlorwasserstoffsaure Nitranilin, $C_{12}H_6XN . HCl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung desselben wird nicht von Platinchlorid ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0244-6 DFG

fällt, aus alkoholischer Lösung kann man dagegen ein gelbes krystallinisches Doppelsalz fällen.

Cyananilin, $C_{14}H_7N_2 = C_{12}H_7N . Cy$.

368. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Anilin mit Cyangas, so bildet sich ein krystallinischer Absatz, der in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, worauf man durch Ammoniak das Cyananilin niederschlägt.

Das Cyananilin krystallisirt in farblosen, silberglänzenden Krystallblättern, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist, sowie in Aether schwer löslich sind. Es schmilzt bei 210°, und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die bei längerer Berührung mit Säuren sich zersetzen, wobei wieder Anilin sich bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Cyananilin, $C_{12}H_7N . Cy . HCl$, erhält man durch Auflösen von Cyananilin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von concentrirter Salzsäure, wodurch das in concentrirten Säuren unlösliche Salz krystallinisch niedergeschlagen wird. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich; mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in orangegelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_{12}H_7N . Cy . HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Cyananilin, $C_{12}H_7N . Cy . HO . NO_5$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Imidbasen des Anilins.

369. Das Anilin enthält noch 2 Aeq. Wasserstoff, welche durch Alkoholradicale ersetzbar sind. Schreibt man die Formel des Anilins $C_{12}H_5 . H . H . N$, so lassen sich die Formeln der Imidbasen in entsprechender Weise darstellen:

Methylanilin	$C_{12}H_5 . C_2H_3 . H . N$,
Aethylanilin	$C_{12}H_5 . C_4H_5 . H . N$,
Amylanilin	$C_{12}H_5 . C_{10}H_{11} . H . N$,
Aethylchloranilin . . .	$C_{12}H_4Cl . C_4H_5 . H . N$,
Aethylbromanilin . . .	$C_{12}H_4Br . C_4H_5 . H . N$,
Aethylnitranilin	$C_{12}H_4X . C_4H_5 . H . N$.

Alle diese Basen werden auf dieselbe Weise, nämlich durch die Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Anilin oder dessen Substitutionsproducte erhalten.

Erwärmt man Jodäthyl mit wasserfreiem Anilin, so erhält man sehr bald Krystalle von jodwasserstoffsaurem Aethylanilin, $C_{12}H_7N + C_4H_5J = C_{16}H_{11}N . HJ$. Durch Destillation

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0245-2 DFG

mit Kalilauge erhält man das Aethylanilin als eine farblose Flüssigkeit von 1,954 specif. Gewicht, die bei 204° siedet. An der Luft färbt es sich ungemein rasch braun. Mit den Säuren bildet es in Wasser äusserst lösliche krystallinische Salze, die am besten aus Alkohol krystallisirt werden.

Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{11}N.HCl + PtCl_2$, krystallisirt in prächtigen, langen Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

Das Aethylanilin bildet mit Cyan eine neue Basis, Cyanäthylanilin, $C_{16}H_{11}N.Cy$, welche sich wie das Cyananilin verhält.

Das Amylanilin, $C_{22}H_{17}N$, ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit den Säuren schön krystallisirbare, schwerlösliche Salze bildet.

Das Aethylnitranilin, $C_{16}H_{10}N_2O_4$, scheidet sich leicht aus einer Mischung von Nitranilin und Bromäthyl in Verbindung mit Bromwasserstoffsäure ab. Durch Kali wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Base in gelben Krystallen niedergeschlagen, die sich in Alkohol und Aether, weniger leicht in siedendem Wasser lösen. Die Salze des Aethylnitranilins sind farblos und sehr leicht löslich.

Nitrilbasen des Anilins.

370. Durch Substitution zweier Aeq. Wasserstoff des Anilins durch Alkoholradicale entstehen die Nitrilbasen, von denen man folgende kennt:

Methyläthylanilin	$C_{12}H_5 . C_4H_5 . C_2H_3 . N$,
Biäthylanilin	$C_{12}H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . N$,
Aethylamylanilin	$C_{12}H_5 . C_{10}H_{11} . C_4H_5 . N$,
Biamylanilin	$C_{12}H_5 . C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . N$,
Biäthylchloranilin	$C_{12}H_4Cl . C_4H_5 . C_4H_5 . N$.

Diese Nitrilbasen lassen sich aus den vorhergehenden Imidbasen durch Behandlung mit den Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale darstellen. Doch erfolgt der Eintritt des zweiten Aequivalents der Alkoholradicale weniger schnell, so dass eine längere Berührung nothwendig ist.

Das Biäthylanilin erhält man aus einer Mischung von Bromäthyl und Aethylanilin, die man 4—5 Tage lang einer mässigen Wärme aussetzt, worauf sich das bromwasserstoffsaure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0246-8

Biäthylanilin, $C_{20}H_{15}N.HBr$, in vierseitigen Tafeln abscheidet. Die Basis selbst wird aus diesem Salz durch Kali abgeschieden. Ihr specif. Gewicht ist 0,939, ihr Siedepunkt 213°. An der Luft färbt sie sich nicht.

Das Amyläthylanilin, $C_{26}H_{21}N$, lässt sich sowohl durch Behandlung von Amylanilin mit Bromäthyl, als auch aus Aethylanilin und Bromamyl darstellen. Es ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 262° siedet und mit den Säuren schön krystallisirende Salze bildet.

Weitere Verwandlungen des Anilins.

Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3$.

371. Das Melanilin entsteht in Folge der Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin:

$$2(C_{12}H_7N) + C_2NCl = C_{26}H_{13}N_3 + HCl.$$

Bei längerem Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Anilin scheidet sich chlorwasserstoffsaures Melanilin als braune Masse ab, die in kochendem Wasser gelöst und mit Kali gefällt, das Melanilin in weissen zerreiblichen Krystallblättern liefert. Es ist geruchlos, schmeckt bitter und schmilzt bei 120—130°, worauf es beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Bei 150° zerlegt es sich, indem Anilin sich verflüchtigt und eine braune Masse hinterbleibt. Das Melanilin ist in kaltem Wasser wenig löslich, etwas mehr in kochendem, besonders leicht aber in Alkohol oder Aether. Es bläut schwach das geröthete Lackmuspapier.

Das Melanilin ist eine Basis, welche sich in Säuren löst und damit krystallisirbare Salze bildet. Es lässt sich als ein mit Cyananilin gepaartes Anilin betrachten, $C_{26}H_{13}N_3 = C_{12}H_7N + C_{12}H_6N.C_2N$.

Das chlorwasserstoffsaure Melanilin, $C_{26}H_{13}N_3.HCl$, bildet gewöhnlich eine gummiartige Masse, die nur schwierig krystallisirt und leicht löslich ist.

Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es einen blassgelben, wenig krystallinischen Niederschlag von der Formel: $C_{26}H_{13}N_3.HCl + PtCl_2$.

Das salpetersaure Melanilin: $C_{26}H_{13}N_3.HO.NO_5$, krystallisirt sehr leicht und scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung fast vollständig in farblosen Nadeln ab.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure oder Cyan lassen sich aus dem Melanilin, ähnlich wie aus dem-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0247-4 DFG

Anilin, verschiedene Substitutionsproducte erhalten, die wie das Melanilin basische Eigenschaften besitzen. Behandelt man ferner Jodanilin oder Nitranilin mit Chlorcyangas, so entstehen zu derselben Reihe gehörige Substitutionsproducte in Folge derselben Reaction, welche aus Anilin Melanilin entstehen lässt. Da das Melanilin 2 Aeq. Anilin in sich begreift, so sind auch stets 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod oder Cyan wirksam. Auf diese Weise entstehen:

Bichlormelanilin . . . . . $C_{26}H_{11}Cl_2N_2$,
Bibrommelanilin . . . . . $C_{26}H_{11}Br_2N_3$,
Bijodmelanilin . . . . . $C_{26}H_{11}J_2N_3$,
Binitromelanilin . . . . . $C_{26}H_{11}X_2N_3$,
Bicyanmelanilin . . . . . $C_{26}H_{13}N_3.Cy_2$.

Alle diese Stoffe krystallisiren sowohl für sich, als auch in Verbindung mit Säuren. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Toluidin, $C_{14}H_9N$.

372. Das Toluidin entsteht aus dem Nitrotoluol durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung:

$$C_{14}H_7NO_4 + 6HS = C_{14}H_9N + 4HO + 6S.$$

Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Salzsäure und scheidet das Toluidin durch Kali ab. Das Toluidin bildet farblose Krystalle, die bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht aromatisch und schmeckt brennend. In Wasser löst es sich wenig und ertheilt demselben eine schwach alkalische Reaction, dagegen wird es leicht von Aether oder Alkohol aufgelöst. Mit den Säuren bildet es farblose, leicht krystallisirbare Salze, die sauer reagiren.

Das chlorwasserstoffsaure Toluidin, $C_{14}H_9N.HCl$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es orangegelbe Krystallflitter.

Das Toluidin besitzt die gleiche Formel wie das Methylanilin; es ist aber eine Amidbase, letzteres eine Imidbase.

Toluidin . . . . . $C_{14}H_9N = C_{14}H_7.H.H.N$,
Methylanilin . . . $C_{14}H_9N = C_{12}H_5.C_2H_3.H.N$.

Mit Cyan und mit Chlorcyan behandelt, liefert das Toluidin analoge abgeleitete Basen wie das Anilin.

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

373. Das Cumidin entsteht aus dem Nitrocumol, $C_{18}H_{11}NO_4$, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol. Es ist eine blassgelbe Flüssigkeit, die unter 0° in vierseitigen Tafeln krystallisirt. Sein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0248-0 DFG

specif. Gewicht ist 0,953, sein Siedepunkt 225°. Mit den Säuren vereinigt es sich zu leicht krystallisirbaren Salzen, welche Lackmus röthen.

Die folgenden Basen stehen noch vereinzelt, indem man ihre homologen Verbindungen noch nicht kennt.

Naphtalidin: $C_{20}H_9N$.

374. Diese Basis entsteht aus Nitronaphtalin, $C_{20}H_7NO_4$, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, und bildet weisse platte Nadeln von starkem eigenthümlichen Geruch, die bei 50° schmelzen und bei 300° unverändert destilliren. Im Wasser ist es fast unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich. Es besitzt keine alkalische Reaction und vereinigt sich mit den Säuren zu leicht krystallisirbaren Salzen, die an der Luft roth werden.

Naphtidin: $C_{10}H_5N$.

375. Diese Base, welche früher *Seminaphtalidam* genannt wurde, entsteht aus Binitronaphtalin, $C_{20}H_6N_2O_8$, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt in metallischglänzenden gelben Nadeln, die bei 160° schmelzen und bei 200° unter beginnender Zersetzung sieden. Das Naphtidin ist eine schwache Basis, die mit den Säuren schwer lösliche, und daher leicht darstellbare Salze bildet.

Das chlorwasserstoffsaure Naphtidin, $C_{10}H_5N.HCl$, krystallisirt in glänzenden farblosen Schuppen und bildet mit Zweifach-Chlorplatin ein Doppelsalz, $C_{10}H_5N.HCl + PtCl_2$, in Gestalt eines braungelben Pulvers.

Coniin, $C_{16}H_{15}N$(?).

376. Das Coniin kommt in der Natur fertig gebildet in *Conium maculatum*, dem giftigen Schierling, vor, und wird am leichtesten aus dem Samen durch Destillation mit verdünnter Kalilauge gewonnen. Durch Neutralisation mit Schwefelsäure, Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol trennt man das schwefelsaure Coniin von beigemengtem schwefelsauren Ammoniak, und erhält endlich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schwefelsaures Coniin, woraus bei der Destillation mit Kali das Coniin in Gestalt einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit von 0,89 specif. Gewicht erhalten wird, die bei 212° siedet. Es besitzt einen durchdringenden betäubenden Geruch und ist ein sehr starkes Gift. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es stark alkalisch. Es bedarf 100 Thle. Wasser zur Auflösung, die in der Wärme un-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0249-7 DFG

ter Abscheidung von Coniin sich trübt. Das Coniin besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{15}N$. Es neutralisirt die Säuren vollkommen und bildet zum Theil krystallisirende Salze, die in Wasser sehr leicht auflöslich, selbst zerfliesslich sind, an der Luft aber, unter Zersetzung, sich bald braun färben.

Chinolin (Leucolin), $C_{18}H_8N$.

377. Das Leucolin findet sich im Steinkohlentheeröl, und lässt sich auch aus Chinin, Cinchonin, Strychnin und mehreren anderen sauerstoffhaltigen Basen durch Destillation mit Kalihydrat darstellen. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von 1,082 specif. Gewicht, die bei 239° siedet und einen brennenden Geschmack besitzt. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, mit denen es bittere krystallisirbare Salze giebt.

Nicotin: $C_{10}H_7N$.

378. Das Nicotin findet sich in den Tabacksblättern, aus denen es mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der Lösung durch Kali abgeschieden wird. Um es von dem beigemengten Ammoniak zu trennen, behandelt man es, wie bei dem Coniin angeführt. Es ist ein farbloses Oel von 1,048 specif. Gewicht, das bei 100 — 200° in einem Strom von Wasserstoffgas sich unzersetzt destilliren lässt. Es siedet bei 250°, zersetzt sich aber dabei zum Theil. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das Nicotin riecht stechend unangenehm, an Taback erinnernd, und ist sehr giftig. In geringerer Menge wirkt es narkotisch. Schlechter Taback enthält 7 — 8 Proc. davon, der feine Havannahtaback nur 2 Proc. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale lösliche Salze, die schwierig krystallisiren, am leichtesten das Platindoppelsalz, $C_{10}H_7N.HCl + PtCl_2$, das in gelbrothen vierseitigen Prismen erhalten wird. Das Aequivalent desselben nimmt im Dampfzustand nur 2 Volume ein (wenn man nicht die Formel verdoppelt).

Cyanäthin: $C_{18}H_{15}N_3$.

379. Diese Base ist ein seltenes Beispiel flüchtiger Basen, welche mehrere Aequivalente Stickstoff enthalten. Es entsteht durch eine isomere Umwandlung aus Cyanäthyl, wenn dieses mit Kalium zusammengebracht wird. Ein Theil des Cyanäthyls zersetzt sich hierbei in gasförmige Producte unter Bildung von Cyankalium, während ein anderer sich zu Cyanäthin umwandelt. Es ist ein farbloser, geruchloser, krystallinischer Körper, der bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0250-8 DFG

190° schmilzt und bei 280° unter theilweiser Zersetzung siedet. Es geht mit Säuren krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen ein.

B. Nichtflüchtige Basen.

380. Die Anzahl der nicht flüchtigen, sauerstofffreien Basen ist gering. Sie enthalten sämmtlich mehrere Aequivalente Stickstoff.

Melamin: $C_6H_6N_6$.

381. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen von Cyanamid (428) auf 150°, wobei dieses unter heftiger Wärmeentwickelung fest wird, indem 3 Aeq. Cyanamid sich zu 1 Aeq. Melamin verdichten, $3(NH_2 . C_2N) = C_6H_6N_6$. Dieselbe Basis bildet sich auch aus Melam (dem unlöslichen Rückstand der Destillation von Schwefelcyankalium mit Salmiak) bei dem Kochen mit verdünnter Kalilauge, wobei die klare Lösung beim Eindampfen das Melamin in glänzenden farblosen Krystallen abscheidet. In der Kalilauge bleibt eine andere Basis, Ammelin (409.), $C_6H_5N_5O_2$, gelöst:

$$C_{12}H_9N_{11} + 2HO = C_6H_6N_6 + C_6H_5N_5O_2.$$

Das Melamin krystallisirt in Rhombenoctaëdern, die in kaltem Wasser schwer, leichter in kochendem löslich sind In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Bei dem Erhitzen schmilzt es zuerst und zersetzt sich in höherer Temperatur. Das Melamin erleidet beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure eine Reihe von Veränderungen, wobei es unter Austreten von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid, zuletzt in Cyanursäure verwandelt wird.

(Melamin), $C_6H_6N_6 + 2HO = C_6H_5N_5O_2 + NH_3$,
(Ammelin), $C_6H_5N_5O_2 + 2HO = C_6H_4N_4O_4 + NH_3$,
(Ammelid), $C_6H_4N_4O_4 + 2HO = C_6H_3N_3O_6 + NH_3$.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Melamin unter Ammoniakentwickelung in cyansaures Kali verwandelt.

Das Melamin vereinigt sich mit den Säuren zu schwach sauer reagirenden, meist krystallisirbaren Salzen.

Das oxalsaure Melamin, $C_6H_6N_6 . HO . C_2O_3$, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt leicht.

Sinnamin: $C_8H_6N_2$.

382. Das Sinnamin entsteht bei der Zersetzung des Thiosinnamins (421.) mit Bleioxydhydrat, wobei aus dem Thiosinnamin die Elemente von Schwefelwasserstoff austreten und mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0251-4 DFG

Bleioxyd sich vereinigen. Das Sinnamin löst sich in dem Wasser auf und wird durch Eindampfen gewonnen, es schiesst dabei langsam in wasserhaltigen Krystallen an:
(Thiosinnamin), $C_8 N_2 H_8 S_2 + 2 Pb O = C_8 H_6 N_2 + 2 Pb S + 2 H O$.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das wasserhaltige Sinnamin unter Schmelzung das Krystallwasser und erstarrt beim Erkalten zu einer schwachkrystallinischen Masse, die sehr bitter schmeckt und stark alkalisch reagirt. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es, ohne sich zu schwärzen, Ammoniak und verwandelt sich in einen gelben harzartigen Körper. Die Salze des Sinnamins krystallisiren nur äusserst schwierig, oder auch nicht.

Amarin: $C_{42} H_{18} N_2$.

383. Das Amarin entsteht aus dem Hydrobenzamid (451.), welches dieselbe chemische Formel besitzt, wenn man es längere Zeit mit verdünnter Kalilauge kocht. Das Hydrobenzamid verwandelt sich dabei, ohne an Gewicht zu verlieren, in einen harzähnlichen Kuchen, aus dem das Amarin durch Krystallisation mittelst Alkohol rein erhalten wird. Es bildet farblose vierseitige Prismen, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 100° und siedet in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren krystallisirbare, meist schwer lösliche Salze. Das Platindoppelsalz, $C_{42} H_{18} N_2 . H Cl + Pt Cl_2$, krystallisirt in gelben Nadeln.

Sauerstoffhaltige Basen.

Ammoniumbasen.

384. In den salzartigen Verbindungen des Ammoniaks nimmt man bekanntlich ein zusammengesetztes metallartiges Radical, Ammonium, $N H_4$, an, das in den Sauerstoffsalzen mit Sauerstoff und Säuren verbunden, in den Haloïdsalzen unmittelbar mit Chlor, Brom oder Jod vereinigt ist. Das Ammoniumoxyd zerfällt, sobald es aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, in Ammoniak und Wasser, $N H_4 O = N H_3 + H O$. In gleicher Weise verhalten sich, wie wir gesehen haben, die organischen Basen, welche als ammoniakartige Verbindungen betrachtet werden können, von welchen sie nur dadurch sich unterscheiden, dass sie 1, 2 oder 3 Aeq. der Alkoholradicale oder anderer Radicale an der Stelle von Wasserstoff enthalten. Auch die Basen, welche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0252-0 DFG

in Verbindung mit Sauerstoffsäuren 1 Aeq. Wasser enthalten, zerfallen bei ihrer Abscheidung aus den Salzen in Wasser und eine ammoniakartige Verbindung. Man hat in neuerer Zeit noch eine andere Art von Basen kennen gelernt, in welchen sämmtlicher Wasserstoff des Ammoniums durch Alkoholradicale vertreten ist. Schreibt man die Formel des Ammoniumoxyds: N.H.H.H.HO, so ist die Zusammensetzung dieser Basen entsprechend, N,A.B.C.D.O, worin A,B,C,D beliebige Alkoholradicale bezeichnen. Diese, dem Ammoniumoxyd entsprechenden Basen sind geruchlos und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Beim Erhitzen zerlegen sie sich nämlich in Nitrilbasen, während der Sauerstoff mit dem vierten Alkoholradicale sich vereinigt, A.B.C.D.NO = ABCN + DO. Man kennt bis jetzt folgende Glieder dieser Reihe:

Tetramethylammonium-
oxydhydrat . . . . . $C_2H_3 . C_2H_3 . C_2H_3 . C_2H_3 . N . HO$,
Teträthylammoniumoxyd-
hydrat . . . . . $C_4H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . N . HO$,
Tetramylammonium-
oxydhydrat . . . $C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . C_{10}H_{11} . N . HO$,
Methylobiäthylamyl-
ammoniumoxydhydrat . . $C_2H_3 . C_4H_5 . C_4H_5 . C_{10}H_{11} . N . HO$,
Triäthylphenylammo-
niumoxydhydrat . . . $C_4H_5 . C_4H_5 . C_4H_5 . C_{12}H_5 . N . HO$,
Methyläthylamylphenylam-
moniumoxydhydrat . $C_2H_3 . C_4H_5 . C_{10}H_{11} . C_{12}H_5 . N . HO$.

Diese Ammoniumbasen entstehen durch Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf die Nitrilbasen, wobei beide sich mit einander zu einer festen Masse vereinigen, welche die Jodverbindung der Ammoniumbase ist. Durch Behandlung mit Silberoxyd scheidet man Jodsilber ab, während sich das Oxyd in dem Wasser löst. Das in diesen Verbindungen enthaltene zusammengesetzte Radical kann nicht, wie bei den Ammoniumverbindungen, an Quecksilber gebunden werden.

Teträthylammoniumverbindungen.

385. Erwärmt man eine Mischung von Triäthylamin und Jodäthyl im Wasserbade, so erhitzt sie sich einen Augenblick heftig und erstarrt hierauf zu einer weissen Masse von Jodteträthylammonium, $C_{12}H_{15}N + C_4H_5J = C_{16}H_{20}NJ$. Die Jodverbindung ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt beim Verdunsten in grossen Krystallen, die beim Erhitzen schmel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0253-6

zen und hierauf wieder in Jodäthyl und Triäthylamin zerfallen. Durch Kalilauge wird dasselbe auch bei dem Erhitzen nicht verändert. Behandelt man die Jodverbindung dagegen mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber ab und die nun stark alkalisch reagirende Flüssigkeit enthält Teträthylammoniumoxyd, $C_{16}H_{20}NO$, gelöst. Durch Verdunsten der Lösung im leeren Raum erhält man dieses Oxyd mit Wasser verbunden in haarfeinen Krystallen, welche äusserst leicht zerfliessen. Das Teträthylammoniumoxyd besitzt in verdünnter Lösung einen bittern Geschmack, der zugleich scharf wie der von Kali ist. Die concentrirte Lösung riecht wie Kalilauge, greift die Haut an, verseift Fette und verhält sich gegen die Metalllösungen wie die Alkalien (nur löst sie nicht Chromoxyd auf). Durch Kaliumamalgam oder den galvanischen Strom wird die Base nicht zersetzt. Beim Erhitzen der trocknen Base, selbst schon bei 100°, zerfällt sie in Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas:

$$C_{16}H_{20}NO.HO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + 2HO.$$

Das Teträthylammoniumoxyd bildet mit den Säuren krystallisirbare, äusserst lösliche Salze. Das Platindoppelsalz, $C_{16}H_{20}NCl.PtCl_2$, ist ein orangegelber, in Octaëdern krystallisirter Niederschlag, der dem Platinsalmiak gleicht.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat.

386. Diese Basis, von der Formel $C_{28}H_{24}NO$ erhält man in Verbindung mit Jodwasserstoff durch Behandlung von Aethylamylanilin und Jodmethyl:

$$C_4H_5.C_{10}H_{11}.C_{12}H_5.N + C_2H_3J = C_2H_3.C_4H_5.C_{10}H_{11}.C_{12}H_5.NJ.$$

Die Basis selbst wird aus der Jodverbindung durch Behandlung mit Silberoxyd als eine stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche in der Wärme in Wasser, ölbildendes Gas und Methylamylphenylamin zerfällt. Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, giebt sie ein schwer lösliches Platindoppelsalz, $C_{28}H_{24}NCl.PtCl_2$.

Basen mit sauerstoffhaltigen Radicalen.

387. Diese, meistens in der Natur fertig gebildet vorkommenden Basen kennt man in Bezug auf ihre Constitution nur sehr unvollkommen. Die natürlichen Alkaloïde wirken meistens circularpolarisirend, eine Eigenschaft, welche allen künstlich dargestellten Basen abgeht. Wir wollen einige von ihnen näher beschreiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0254-2 DFG

Alkaloïde des Opiums.

388. Das Opium, das bekanntlich durch Eintrocknen des aus Einschnitten in die unreifen Früchte von *Papaver somniferum* ausfliessenden Milchsaftes gewonnen wird, enthält eine grosse Anzahl verschiedener Alkaloïde, die man nur zum Theil genauer kennt. Die bekannteren dieser Basen sind: Morphin, Narcotin, Codeïn, Papaverin, Thebaïn, Narceïn und Opianin. Am wichtigsten von allen diesen ist das

Morphin: $C_{34}H_{19}NO_6$.

389. Um es darzustellen, kocht man das Opium mit Wasser aus, wobei das Morphin in Verbindung mit Mekonsäure und anderen Säuren sich löst; man setzt Kalkmilch im Ueberschuss zu, filtrirt von dem Niederschlag ab, und setzt zu der eingeengten Lösung Salmiak, wodurch das Morphin abgeschieden wird. Es bildet farblose, glänzende Krystalle, die nur sehr wenig in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich sind. In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr wenig löslich. Aus seinen Lösungen in Säuren wird es durch Alkalien oder alkalische Erdarten gefällt; der Niederschlag ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich, Ammoniak löst es dagegen nicht auf. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Darstellung des Morphins aus dem Opium.

Das Morphin bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Das Morphin bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Salpetersäure übergossen, werden sie erst roth, dann gelb gefärbt, und mit Eisenoxydlösungen geben sie eine tiefblaue Flüssigkeit.

Das chlorwasserstoffsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl + 6HO$, krystallisirt in feinen Prismen, die in Wasser, nicht in concentrirter Salzsäure löslich sind. Mit Platinchlorid giebt das Salz einen gelben Niederschlag, $C_{34}H_{19}NO_6.HCl.PtCl_2$. Das schwefelsaure Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6.HO.SO_3$, krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln mit 5 Aeq. Krystallwasser. Das Morphin hat auf den thierischen Organismus eine sehr kräftige (narcotische) Wirkung, welche im Allgemeinen mit der des Opiums übereinstimmt, so dass es jetzt in der Heilkunde statt des Opiums häufig angewendet wird. Bei dem Erwärmen mit Kalihydrat entwickelt das Morphin Methylamin.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0255-8 DFG

Narcotin: $C_{46}H_{25}NO_{14}$.

390. Das Narcotin wird aus der Opiumlösung durch Ammoniak zugleich mit Morphin gefällt und durch Behandlung mit Aether, worin es sich löst, davon getrennt. Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die bei 170° schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in kochendem etwas löslich, dagegen wird es von Alkohol und von Aether in grösserer Menge aufgelöst. Die Lösungen reagiren nicht alkalisch; sie bewirken eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts. Das Narcotin ist eine schwache Basis, welche mit den Säuren krystallisirbare Salze bildet, die zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Sie schmecken bitter und werden durch Salpetersäure nicht geröthet, ausser wenn man zugleich Schwefelsäure zusetzt. Durch Kali oder Kalk wird das Narcotin gefällt, ohne in einem Ueberschusse sich wieder aufzulösen. Es vereinigt sich auch mit Metalloxyden, z. B. mit Kali.

Die Verwandlungen des Narcotins sind von Interesse. Behandelt man es mit Schwefelsäure und Braunstein, so krystallisirt Opiansäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$, aus und die Mutterlauge enthält neben schwefelsaurem Manganoxydul das schwefelsaure Salz der kräftigen Basis Cotarnin: $C_{26}H_{13}NO_6$. — $C_{46}H_{25}NO_{14} + O_4 = C_{20}H_{10}O_{10} + C_{26}H_{13}NO_6 + 2HO$.

Die Opiansäure bildet farblose Krystalle von schwach bitterem Geschmack und saurer Reaction. Sie schmilzt bei 140° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter Zersetzung. Mit den Basen bildet sie neutrale krystallisirbare Salze von der Formel $MO . C_{20}H_9O_9$.

Die Opiansäure wird durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein oder Bleihyperoxyd weiter verändert und in Hemipinsäure, $C_{20}H_{10}O_{12}$, verwandelt. Die Hemipinsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, von schwach saurem Geschmack. Sie schmilzt bei 180° und lässt sich schon in niederer Temperatur sublimiren. Mit den Basen bildet sie krystallisirbare neutrale Salze von der Formel $2MO . C_{20}H_8O_{10}$ und saure Salze $HO . MO . C_{20}H_8O_{10}$.

Das Cotarnin, $C_{26}H_{13}NO_6$, welches neben Opiansäure bei der Oxydation des Narcotins sich bildet, krystallisirt in farblosen Nadeln von bitterem Geschmack und alkalischer Reaction. Es ist in Wasser, besonders in kochendem, in Alkohol und Aether löslich. Es vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0256-4 DFG

Mit Platinchlorid giebt es ein in gelbrothen Krystallen sich abscheidendes Salz, $C_{26}H_{13}NO_6 . HCl + PtCl_2$, welches man auch unmittelbar aus Narcotin durch Behandlung mit Platinchlorid erhält.

Behandelt man Narcotin mit einer zur vollständigen Umwandlung in Cotarnin unzureichenden Menge von Platinchlorid, so entsteht eine andere Basis, welche man als aus gleichen Aequivalenten Narcotin und Cotarnin zusammengesetzt betrachten kann, die sich in Verbindung mit Platinchlorid abscheidet. Man hat diese Basis Narcogenin, $C_{36}H_{19}NO_{10}$, genannt, da sie durch Ammoniak in Narcotin und Cotarnin zerlegt wird:

$$C_{46}H_{25}NO_{14} + C_{26}H_{13}NO_6 = 2(C_{36}H_{19}NO_{10}).$$

Das Narcotin entwickelt beim Erhitzen mit Kalikalk Propylamin (Trimethylamin?), C_6H_9N.

Codeïn: $C_{36}H_{21}NO_6$.

391. Das Codeïn ist eine dem Morphin homologe Basis, die in geringer Menge in dem Opium enthalten ist. Sie wird durch Ammoniak aus ihren Lösungen nicht gefällt, und bleibt daher in der Opiumlösung, aus der man Morphin und Narcotin abgeschieden hat. Die Lösung wird eingedampft und das Codeïn durch Kali gefällt. Man löst es in Aether auf, woraus es beim Verdunsten in grossen 4seitigen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser viel leichter löslich als die übrigen Alkaloïde des Opiums (in 80 Thln. bei 15°), und reagirt stark alkalisch. Es schmilzt bei 150° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Die Codeïnsalze sind neutral, krystallisirbar, in Wasser löslich. Durch Salpetersäure, Chlor, Brom und Cyan erleidet es ähnliche Verwandlungen wie die, welche wir beim Anilin kennen gelernt haben, und giebt folgenden abgeleiteten Basen Entstehung:

Nitrocodeïn	$C_{36}H_{20}X\ NO_6$,
Bromcodeïn	$C_{36}H_{20}Br\ NO_6$,
Tribromcodeïn . . .	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6$,
Chlorcodeïn	$C_{36}H_{20}Cl\ NO_6$,
Dicyancodeïn	$C_{36}H_{21}Cy_2NO_6$.

Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 170° entwickelt das Codeïn neben Ammoniak Methylamin und Trimethylamin, C_6H_9N.

Das Codeïn hat als Heilmittel Anwendung gefunden.

Alkaloïde der Chinarinde.

392. Die Rinde verschiedener Arten der Gattung *Cin-*

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0257-9 DFG

chona, enthalten neben einem eigenthümlichen Gerbstoff, Chinasäure und Chinaroth, mehrere Alkaloïde, von welchen besonders drei genauer bekannt sind, nämlich Chinin, Cinchonin und Chinidin.

Chinin: $C_{20} H_{12} N O_2$.

393. Das Chinin kommt am reichlichsten in der Königschinarinde vor, aus der es zum Theil durch Behandlung mit Wasser, vollständig aber durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen wird. Aus der Lösung fällt man durch kohlensaures Natron, oder durch Magnesia, die Basen aus und löst das gefällte Chinin in Aether auf. Aus der ätherischen Auflösung krystallisirt das Chinin in Verbindung mit 3 Aeq. Krystallwasser in seideglänzenden Nadeln. Am leichtesten erhält man die Krystalle, wenn man eine verdünnte alkoholische Auflösung von Chinin an der Luft langsam verdunsten lässt. Aus seinen Lösungen in Säuren wird das Chinin durch Ammoniak als käseartiger Niederschlag gefällt. Das Chinin löst sich in 200 Thln. kochendem Wasser, weniger in kaltem, leichter dagegen in Kalkwasser, Ammoniak oder chlorkaliumhaltigem Wasser. Es schmeckt äusserst bitter und reagirt alkalisch. Mit den Säuren vereinigt es sich in zwei Verhältnissen und bildet damit neutrale und basische Salze. Erstere besitzen eine saure Reaction und sind in Wasser sehr leicht löslich, letztere reagiren neutral und sind schwer löslich.

Das wichtigste Chininsalz, welches in grosser Menge verbraucht wird, ist das basisch schwefelsaure Chinin, $2 (C_{20} H_{12} N O_2) . H O . S O_3 + 6 H O$. Es krystallisirt in langen strahlenförmig gestellten glänzenden Nadeln, die an der Luft schnell einen Theil des Krystallwassers verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. In kaltem Wasser ist es schwer, leicht in kochendem und in Alkohol löslich.

Das neutrale schwefelsaure Chinin, $C_{20} H_{12} N O_2 . H O . S O_3$, krystallisirt aus einer überschüssig Säure enthaltenden Lösung in durchsichtigen farblosen vierseitigen Prismen. Nach dem Trocknen bei 100° hat es die Eigenschaft erhalten, im Dunkeln einige Zeit zu leuchten.

Chlorwasserstoffsaures Chinin, basisches, $2 (C_{20} H_{12} N O_2) . H Cl$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln.

Das neutrale Salz, $C_{20} H_{12} N O_2 . H Cl$, ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig. Mit Platinchlorid giebt es einen gelben flockigen Niederschlag, $C_{20} H_{12} N O_2 . H Cl + Pt Cl_2$, der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0258-5 DFG

allmälig krystallisirt und in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

394. Chinoïdin. Wenn man eine Chininlösung mit concentrirten Säuren erwärmt, so verliert das Chinin die Eigenschaft zu krystallisiren. Alkalien fällen eine harzähnliche Masse, die man in den Chininfabriken aus der Mutterlage des Chinins durch Alkalien niederschlägt (wobei indessen noch andere Stoffe mit abgeschieden werden) und unter dem Namen Chinoïdin in den Handel bringt. Löst man das Chinoïdin in Aether auf, so erlangt es wieder die Fähigkeit zu krystallisiren, doch enthält es für sich und in seinen Salzen weniger Krystallwasser als das gewöhnliche Chinin. Man hat es daher unter dem Namen β Chinin von dem gewöhnlichen Chinin unterscheiden.

395. Das Chinin hat eine ausgezeichnete Wirkung auf den Organismus, und wirkt namentlich fiebervertreibend. Das Chinoïdin oder das β Chinin zeigt dieselbe Wirkung.

Die Lösung von Chinin dreht bei gewöhnlicher Temperatur die Polarisationsebene nach links.

Erhitzt man Chinin mit concentrirter Kalilauge, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Leucolin (377.), während das Kali sich mit Ameisensäure vereinigt findet:

$$C_{20}H_{12}NO_2 + KO.HO = C_{18}H_8N + KO.C_2HO_3 + 4H.$$

Cinchonin: $C_{20}H_{12}NO$ (?).

396. In den grauen Chinarinden findet sich neben Chinin eine grössere Menge von Cinchonin, welche man, mit Chinin gemengt, aus dem schwefelsauren Auszug der Rinde durch Magnesia fällt und durch Behandlung mit Aether von Chinin frei erhält. Das Cinchonin ist in kochendem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, gar nicht in Aether. Es krystallisirt in kleinen vierseitigen Säulen, schmeckt sehr bitter und bläut rothes Lackmuspapier. Es schmilzt bei 165° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit Säuren vereinigt sich das Cinchonin wie das Chinin in zwei Verhältnissen zu neutralen und basischen Salzen, die denen des Chinins gleichen, aber leichter als diese löslich sind.

Mit Chlor und mit Brom behandelt, giebt das Cinchonin Substitutionsproducte, welche noch den Charakter von Basen besitzen.

Chinidin: $C_{18}H_{11}NO$.

397. In einer im Handel vorkommenden Chinarinde (*China Bogota*) hat man neben Chinin eine eigenthümliche Base gefun-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0259-3 DFG

den, welche in Aether sehr schwer löslich (in 123 Thln.), in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich ist (in 12 Thln. bei 17°).

Das Chinidin krystallisirt in grossen glasglänzenden, harten Säulen, schmilzt bei dem Erhitzen bei 175°, und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung eines bittermandelartigen Geruchs.

Die Chinidinsalze sind in Wasser leichter als die Chininsalze löslich, sowie auch in Alkohol, nicht in Aether. Sie sind entweder neutral, wie z. B. das chlorwasserstoffsaure Chinidin, $C_{18}H_{11}NO.HCl+HO$, welches in grossen Krystallen anschiesst, und mit Platinchlorid das Doppelsalz $C_{18}H_{11}NO.HCl+PtCl_2+2HO$ bildet, oder basisch, wie z. B. das schwefelsaure Salz, $2(C_{18}H_{11}NO).HO.SO_3$.

Alkaloïde der Strychnosarten.

398. Die Früchte und andere Theile der Strychnosarten, wie z. B. die Krähenaugen (Früchte von *Strychnos nux vomica*), die Ignatiusbohnen, das Holz von *Strychnos colubrina*, sowie wahrscheinlich auch das Pfeilgift der Ostindier (*Upas*) enthalten zwei Alkaloïde, Strychnin und Brucin, in verschiedenem Verhältniss gemengt.

Strychnin: $C_{42}H_{22}N_2O_4$.

399. Das Strychnin kommt am reichlichsten in den Ignatiusbohnen vor, doch lässt es sich auch aus den Krähenaugen darstellen. Dieselben werden zuerst mit Alkohol gekocht, hierauf gepulvert und mit kochendem Alkohol behandelt, worin Strychnin und Brucin sich lösen. Man fällt zuerst durch essigsaures Bleioxyd Farbstoff und andere Beimengungen, und hierauf die Base durch Zusatz von Magnesia. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, welcher das Brucin auflöst und das Strychnin hinterlässt, welches, in kochendem Weingeist gelöst, beim Erkalten krystallisirt. Das Strychnin bildet farblose vierseitige Säulen, die selbst in kochendem Wasser fast unlöslich sind; auch wasserfreier Alkohol löst es nicht auf. Es schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es schön violettblau gefärbt. Mit Schwefelcyankalium versetzt, scheidet es sternförmig gruppirte Krystalle von schwefelcyanwasserstoffsaurem Strychnin ab. Das Strychnin ist ein furchtbares Gift, welches schon in verhältnissmässig geringer Menge Starr-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0260-4 DFG

krampf bewirkt, in noch kleineren Dosen aber Anwendung als Heilmittel gefunden hat.

Brucin: $C_{46} H_{26} N_2 O_8$.

400. Das Brucin krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen in Verbindung mit Wasser. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether auf, schmeckt intensiv bitter und bildet mit den Säuren krystallisirbare Salze, welche 1 Aeq. Säure enthalten. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt; versetzt man die rothe Lösung mit Zinnchlorür, so entsteht ein violetter Niederschlag. Wendet man hierbei concentrirte Salpetersäure an, so entwickelt sich salpeterigsaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O . N O_3$, das sich nur sehr schwer zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Bei dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Braunstein entweicht Methyloxydhydrat. Es wirkt auf den Organismus ähnlich wie Strychnin, doch weniger heftig.

Alkaloïde der Solaneen.

Solanin.

401. In vielen Pflanzen der Gattung Solanum, z. B. in den Beeren von *Solanum nigrum*, sowie namentlich auch in den Beeren und Keimen der Kartoffeln kommt das Solanin vor. Zu seiner Darstellung wendet man zweckmässig die im Frühjahr aus den im Keller gelagerten Kartoffeln hervorschiessenden Keime an, zieht diese mit verdünnter Salzsäure aus und fällt die eingeengte Lösung von Solanin mit Kalk. Das gefällte Solanin wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die mikroskopischen Krystalle sind farblos, von bitterem kratzenden Geschmack. Es löst sich nur schwer in Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte auf. Mit Platinchlorid bildet es ein lösliches Doppelsalz. Es ist giftig. Seine Zusammensetzung ist nicht bestimmt bekannt.

Atropin: $C_{34} N_{23} N O_6$.

402. Dieses Alkaloïd ist in der Tollkirsche, sowie in dem Stechapfel (worin man früher ein eigenthümliches Alkaloïd Daturin annahm) enthalten. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmeckt äusserst bitter und scharf, und erweitert, an die Augen gebracht, die Pupille ausnehmend stark. Die Salze desselben krystallisiren nicht oder schwierig. Es ist sehr giftig, geht aber unverändert in den Harn über.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0261-0 DFG

Einzeln stehende Alkaloïde.

Caffeïn: $C_{16}H_{10}N_4O_4$.

403. Das in dem Caffee enthaltene Alkaloïd kommt gleichfalls in dem Thee vor, weshalb man es auch Theïn genannt hat. Man hat es noch in mehreren anderen Pflanzen gefunden, z. B. in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Paraguay-Thee) und in den Früchten von *Paullinia sorbilis* (Guarana). Der Thee enthält bis zu 6 Proc., der Caffee höchstens ½ Proc. Es lässt sich am leichtesten aus dem Thee darstellen, indem man seinen wässerigen Auszug mit Bleiessig fällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und eindampft.

Es krystallisirt in feinen seideartigen Nadeln, die bei 177° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In der Kälte ist es in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften und seine Salze werden durch Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz des Caffeïns ist körnig krystallinisch und besitzt die Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4 . HCl + PtCl_2$. Das Caffeïn bildet ferner noch mit salpetersaurem Silberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber schwer lösliche Verbindungen.

Das Caffeïn liefert beim Erhitzen mit Kalihydrat Methylamin. Mit wässerigem Chlor oder Salpetersäure behandelt wird es unter Bildung von Methylamin und Blausäure (welche indessen durch das Chlor eine weitere Veränderung erleidet) in Amalinsäure, $C_{12}H_6N_2O_8$, verwandelt:

$$C_{16}H_{10}N_4O_4 + 2HO + 2O = C_2H_5N + C_2NH + C_{12}H_6N_2O_8.$$

Die Amalinsäure bildet farblose Krystalle, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind, und mit den fixen Alkalien oder Baryt veilchenblau sich färben, welche Farbe beim Erwärmen verschwindet. Die Amalinsäure färbt die Haut roth. In Berührung mit Luft und Ammoniak wird sie violett, und durch Behandlung mit Wasser erhält man zinnoberrothe vierseitige Prismen. Durch längere Behandlung mit Chlor wird die Amalinsäure wieder zerstört und in Cholestrophan, $C_{10}H_6N_2O_6$, übergeführt, das in breiten silberglänzenden Blättern krystallisirt und schon bei 100° sublimirbar ist:

$$C_{12}H_6N_2O_8 + 2O = C_{10}H_6N_2O_6 + 2CO_2.$$

Das Caffeïn bewirkt, innerlich genommen, Zittern und Herzklopfen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0262-6 DFG

Theobromin: $C_{14}H_8N_4O_4$.

404. Das in den Kakaobohnen (von *Theobroma cacao*) enthaltene Alkaloïd ist dem Theïn homolog und wird ähnlich wie dieses dargestellt. Man erhält es als ein krystallinisches Pulver, das selbst in kochendem Wasser nur schwer löslich ist, und noch schwieriger von Alkohol und Aether gelöst wird. Es reagirt neutral und bildet mit den Säuren krystallinische Salze. Es lässt sich nicht sublimiren, gleicht aber sonst in seinem Verhalten dem Theïn und liefert wie dieses bei der Behandlung mit Kali Methylamin. Mit Chlor liefert es ähnliche Producte wie das Caffeïn.

Berberin: $C_{42}H_{18}NO_9$.

405. Dieses sehr schwach basische Alkaloïd, welches in der Wurzel von *Berberis vulgaris*, sowie auch in der Columbowurzel sich findet, krystallisirt in gelben Nadeln mit 12 Aeq. Krystallwasser. Es schmilzt bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es ist in Wasser löslich. Die Salze desselben sind gelb gefärbt, krystallisiren leicht, und werden aus ihren Lösungen durch einen Ueberschuss von Säuren gefällt.

Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Flocken von der Formel $C_{42}H_{18}NO_9 . HCl + PtCl_2$.

Piperin: $C_{70}H_{37}N_2O_{10} + 2HO$.

406. Das Piperin findet sich in dem Pfeffer. Es krystallisirt in farblosen Säulen, ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 100° und löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether auf. Es reagirt neutral und vereinigt sich nur schwierig mit den Säuren, doch kennt man ein Platindoppelsalz desselben, wodurch die basische Natur des Piperins erwiesen ist. Bei dem Erhitzen mit Natronkalk entweicht Picolin.

Sinapolin. $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

407. Das Sinapolin entsteht aus Senföl ($C_8H_5NS_2$)(558.), durch Behandlung mit Bleioxydhydrat oder Barythydrat in der Wärme: $2(C_8H_5NS_2) + 2HO + 6PbO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO . CO_2)$.

Es krystallisirt, schmilzt bei 100° und sublimirt in höherer Temperatur zum Theil unzersetzt. Es ist in Wasser löslich und reagirt alkalisch.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0263-2 DFG

Furfurin: $C_{30} H_{12} N_2 O_6$.

408. Das Furfurin ist eine von den wenigen sauerstoffhaltigen Basen, die man künstlich dargestellt hat. Es entsteht aus dem Furfuramid bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge; dieses löst sich nämlich beim Kochen auf, und bei dem Erkalten krystallisirt Furfurin aus. Das Furfuramid erleidet hierbei keine Aenderung in der Zusammensetzung, sondern nur eine isomere Umwandlung. Das Furfurin krystallisirt in seideglänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in Wasser, besonders in der Kälte. Es reagirt alkalisch und bildet mit den Säuren neutrale krystallisirbare Salze.

Ammelin: $C_6 H_5 N_5 O_2$.

409. Diese neben Melamin bei der Behandlung von Melam (381.) mit Kali entstehende Base scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure aus der alkalischen Lösung ab. Es ist ein glänzend weisses Pulver, das in Weingeist, Aether und Wasser unlöslich ist, in Säuren und Alkalien aber sich löst. Beim Abdampfen der sauren Lösung krystallisiren die Ammelinsalze, welche aber schon durch Wasser zersetzt werden.

Glycocoll, Alanin, Leucin.

410. Diese drei Verbindungen bilden eine eigene homologe Gruppe. Es ist nämlich:

Glycocoll . . . . . $C_4 H_5 N O_4$,
Alanin . . . . . $C_6 H_7 N O_4$,
Leucin . . . . . $C_{12} H_{13} N O_4$.

Sie sind sämmtlich sehr schwache Basen ohne Reaction auf Pflanzenfarben, welche indessen mit den Säuren sich zu krystallisirbaren, sauer reagirenden Salzen vereinigen. Sie verbinden sich auch mit Metalloxyden, besonders mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd, sowie auch mit Salzen, besonders mit salpetersauren. Mit salpeteriger Säure zerlegen sie sich leicht, das Glycocoll z. B. nach der Gleichung:

$$C_4 H_5 N O_4 + N O_3 = C_4 H_4 O_6 + H O + 2 N,$$

und liefern dabei die drei homologen Säuren:

Glycolsäure . . . $2 (C_4 H_4 O_6)$,
Milchsäure . . . $2 (C_6 H_6 O_6)$,
und Leucinsäure . . . $2 (C_{12} H_{12} O_6)$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0264-8 DFG

Glycocoll: $C_4H_5NO_4$.

411. Das Glycocoll (Glycolin) wird aus verschiedenen thierischen Stoffen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien erhalten, z. B. aus Leim, Hippursäure und Cholsäure. Die Entstehung desselben aus Hippursäure geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{18}H_9NO_6}_{\text{Hippursäure.}} + 2HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure.}}.$$

Am besten stellt man es aus der Hippursäure dar. Man kocht diese mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang, dampft die Lösung fast bis zur Trockne ein, löst den Rückstand in kaltem Wasser, wobei die meiste Benzoësäure zurückbleibt, und scheidet die gelöste Chlorwasserstoffsäure durch Bleioxydhydrat ab. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Blei durch Schwefelwasserstoff, worauf beim Eindampfen das Glycocoll in harten durchsichtigen Krystallen erhalten wird. Es hat einen süssen Geschmack, weshalb es früher Leimzucker genannt wurde. Es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu sublimiren.

Das Glycocoll verbindet sich mit den Säuren in verschiedenen Verhältnissen. Das schwefelsaure Glycocoll, $C_4H_5NO_4 HO . SO_3$, wird nur schwierig in Krystallen erhalten. Durch Zusatz von Alkohol zu der schwefelsauren Lösung des Glycocolls wird stets ein Salz in rechtwinkeligen Prismen von der Formel $3(C_4H_5NO_4) . 2(HO . SO_3)$ gefällt.

Das Glycocoll vereinigt sich mit der Chlorwasserstoffsäure in verschiedenen Verhältnissen; bei einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure bildet sich stets das Salz von der Formel: $C_4H_5NO_4 . HCl$, das in langen farblosen Prismen krystallisirt und in Wasser, sowie in Weingeist sehr leicht löslich ist.

Eine wässerige Lösung von Glycocoll löst viele Metalloxyde auf, indem es mit ihnen salzartige Verbindungen bildet, die beim Abdampfen in Krystallen erhalten werden. Das durch Kochen mit Kupferoxyd dargestellte Glycocoll-Kupferoxyd, $C_4H_4NO_3 . CuO + HO$, krystallisirt in tiefblauen Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind. Sie verlieren bei 100° 1 Aeq. Krystallwasser. Die Silberoxydverbindung, die man in farblosen Krystallen erhält, hat die Formel: $C_4H_4NO_3 . AgO$. Selbst mit Kali vereinigt sich das Glycocoll zu leicht zerfliesslichen Krystallen.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen krystallisiren

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0265-3

leicht. Das glycocoll-salpetersaure Kali, $C_4H_4NO_3 + KO.NO_5$, und das glycocoll-salpetersaure Silberoxyd, $C_4H_4NO_3 + AgO.NO_5$, bilden farblose Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind.

Alanin: $C_6H_7NO_4$.

412. Diese Base wurde noch nicht in der Natur gefunden, sondern künstlich aus Aldehyd und Blausäure erzeugt. $C_4H_4O_2 + C_2HN + 2HO = C_6H_7NO_4$. Kocht man nämlich eine Mischung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure mit verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung ein, so krystallisirt Salmiak und salzsaures Alanin, welches letztere in Alkohol sich löst und durch Behandlung mit Bleioxydhydrat von der Salzsäure getrennt wird. Die Lösung enthält Alanin mit Bleioxyd verbunden; sie wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und liefert beim Eindampfen perlmutterglänzende rhombische Säulen, die in Wasser leicht, wenig in Alkohol und nicht in Aether löslich sind. Sie schmecken süss und reagiren neutral. Bei dem Erhitzen sublimiren sie zum Theil unzersetzt.

Das Alanin bildet mit den Säuren in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Auch mit den Metalloxyden vereinigt es sich genau wie das Glycocoll, sowie auch mit salpetersaurem Silberoxyd. Mit salpeteriger Säure behandelt, verwandelt es sich leicht unter Entwickelung von Stickstoff in Milchsäure:

$$2(C_6H_7NO_4) + 2NO_3 = C_{12}H_{12}O_{12} + 4N + 2HO.$$

Es ist dies ein seltenes Beispiel der Bildung organischer Stoffe von höherem Aequivalent aus solchen von niederem Aequivalent.

Leucin: $C_{12}H_{13}NO_4$.

413. Das Leucin wurde zuerst im faulen Käse gefunden, und daher Käseoxyd genannt. Es bildet sich nämlich bei der Zersetzung der thierischen eiweissartigen Stoffe und des Leims, Horns, der Wolle u. s. w. sowohl durch Fäulniss, als auch bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien. Es krystallisirt in weissen glänzenden Schüppchen, die sich fettig anfühlen und von Wasser nur schwierig benetzt werden. Es schmilzt beim Erhitzen über 100° und lässt sich unzersetzt sublimiren. In Wasser ist es schwer löslich, schwieriger noch in Alkohol, nicht in Aether. Es verbindet sich mit Säuren, z. B. Salpetersäure, $C_{12}H_{13}NO_4.HO.NO_5$, sowie mit Basen, z. B. mit Bleioxyd und mit Salzen, namentlich salpetersauren Salzen.

Das Leucin liefert bei der Behandlung mit salpeteriger Säure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0266-9 DFG

die der Milchsäure ähnliche Leucinsäure, $C_{24}H_{24}O_{12}$. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Valeriansäure, $C_{12}H_{13}NO_4 + 2KO = KO.C_{10}H_9O_3 + K.C_2N + 2H + 2HO$. Mit Bleihyperoxyd oxydirt es sich so, dass ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs verbrennt, während ein sauerstofffreier Körper (Valeronitril, $C_{10}H_9N$) gleichzeitig frei wird. Diese Oxydation, welche das Eigenthümliche hat, dass das Hauptproduct derselben ein sauerstofffreier Körper ist, gleicht in dieser Beziehung der Oxydation der Valeriansäure im Kreise des galvanischen Stroms. Die Zersetzung des Leucins durch den Sauerstoff des Bleihyperoxyds geschieht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{13}NO_4 + 4O = C_{10}H_9N + 2CO_2 + 4HO.$$

Kreatin und Kreatinin.

414. Das Kreatin ist ein nie fehlender Bestandtheil des Fleisches aller Wirbelthiere, aus dem es durch Behandlung mit kaltem Wasser ausgezogen wird. Um es von vielen anderen beigemengten Stoffen zu trennen, erhitzt man den wässerigen Auszug des Muskelfleisches zum Kochen, filtrirt von dem gerinnenden Albumin ab, und fällt durch Zusatz von Barytwasser alle Phosphorsäure aus, worauf das eingedampfte Filtrat beim Erkalten Krystalle von Kreatin abscheidet, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt.

415. Das Kreatin, $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$, krystallisirt in wasserhellen, glänzenden, schief rhombischen Säulen, die bei 100° unter Verlust von 2 Aeq. Krystallwasser undurchsichtig und weiss werden. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (in 74 Thln.), in kochendem löst es sich dagegen reichlich, nicht in wasserfreiem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich weder mit Säuren noch mit Metalloxyden. Löst man es aber in Säuren auf und erhitzt die Lösung, so verwandelt es sich unter Abgabe von 2 Aeq. Wasser in Kreatinin: $C_8H_9N_3O_4 = C_8H_7N_3O_2 + 2HO$.

416. Kreatinin: $C_8H_7N_3O_2$. Das Kreatinin lässt sich durch Behandlung des Kreatins mit Säuren darstellen und findet sich fertig gebildet in dem Harn, sowie in geringer Menge in dem Muskelfleisch. Aus dem Harn gewinnt man es in folgender Weise: Man fällt aus frischem Harn (am besten Menschenharn) durch Zusatz von Chlorcalcium und Kalk alle Phosphorsäure, engt ihn hierauf ein und setzt eine concentrirte Lösung von Chlorzink zu, wodurch Kreatinin-Chlorzink entsteht, welches sich allmälig abscheidet. Durch Kochen mit viel Wasser löst sich das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0267-5 DFG

Kreatinin-Chlorzink auf, und beim Erkalten krystallisirt es wieder aus.

Das Kreatinin-Chlorzink kann man durch Kochen mit Bleioxyd von Chlorzink befreien, worauf die Lösung beim Eindampfen ein Gemenge von Kreatinin und Kreatin hinterlässt, woraus man das Kreatinin durch Kochen mit Alkohol auszieht.

Leichter gewinnt man das Kreatinin aus dem Kreatin; man dampft dieses mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, wobei schwefelsaures Kreatinin hinterbleibt, aus dem man durch Behandlung mit kohlensaurem Baryt die Schwefelsäure abscheidet.

Das Kreatinin bildet farblose schief rhombische Säulen; es ist in Wasser leicht löslich, reagirt alkalisch und vereinigt sich mit den Säuren zu krystallisirbaren meist löslichen Salzen. Mit Zweifach-Chlorplatin bildet es ein in morgenrothen, durchsichtigen Säulen krystallisirendes Doppelsalz, $C_8H_7N_3O_2 . HCl + PtCl_2$, welches in Wasser, schwieriger in Weingeist löslich ist.

Das Kreatinin-Chlorzink, $C_8H_7N_3O_2 + ZnCl$, welches in feinen zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirt, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Weingeist unlöslich, weshalb es als ein gutes Mittel zur Trennung des Kreatinins von anderen Stoffen dient.

Bei der Zersetzung des Kreatinin-Chlorzinks mit Schwefelammonium wird stets ein Theil des Kreatinins unter Aufnahme von Wasser wieder in Kreatin verwandelt. Auch in wässeriger Lösung, besonders in unreiner, verwandelt sich das Kreatinin beim Stehen allmälig in Kreatin, welches auskrystallisirt.

Sarkosin: $C_6H_7NO_4$.

417. Wenn man Kreatin mit starkem Barytwasser kocht, so entweicht allmälig Ammoniak und es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder, während die Flüssigkeit eine neue Basis, Sarkosin genannt, gelöst enthält, die man nach dem Ausfällen des Baryts mit Kohlensäure durch Eindampfen in farblosen, rhombischen Säulen krystallisirt erhält. Das Kreatin zerlegt sich hierbei unter Aufnahme von Wasser in Sarkosin und Harnstoff, welcher letztere weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt:

$$C_8H_9N_3O_4 + 2HO = C_6H_7NO_4 + C_2H_4N_2O_2.$$

Das Sarkosin (isomer mit Alanin [412.]) ist sehr leicht in Wasser, schwierig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Es besitzt keine Reaction auf Pflanzenfarben, schmeckt süsslich scharf; es beginnt schon bei 100° zu sublimiren, schmilzt aber erst in höherer Temperatur. Mit den Säuren bildet es sauer reagirende,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0268-1 DFG

sehr leicht lösliche Salze; mit Zweifach-Chlorplatin ein in grossen honiggelben Octaëdern krystallisirendes Salz: $C_6 H_7 N O_4 . H Cl + Pt Cl + 2 H O$.

Harnstoff und dessen Homologe.

Harnstoff: $C_2 H_4 N_2 O_2$.

418. Der Harnstoff findet sich im Harn aller Thiere, sowie auch in anderen thierischen Flüssigkeiten, wie im Blut, im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges; er lässt sich aber auch künstlich darstellen durch Zusammenbringen von Cyansäure und Ammoniak, wobei das anfänglich gebildete cyansaure Ammoniumoxyd, $N H_4 O . C_2 N O$, sich bald, besonders beim gelinden Erwärmen, in den isomeren Harnstoff umsetzt. Am leichtesten stellt man Harnstoff dar, wenn man cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak in wässeriger Lösung vermischt, die Lösung eindampft und aus dem Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Harnstoff besteht, letzteren mit Weingeist auszieht. Aus dem Menschenharn lässt sich der Harnstoff ebenfalls leicht gewinnen. Der im Wasserbade eingeengte Harn wird mit Salpetersäure versetzt, worauf die ganze Masse zu einem Brei von salpetersaurem Harnstoff erstarrt. Man lässt die Flüssigkeit auf einem Trichter abtropfen, krystallisirt den salpetersauren Harnstoff aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle um (welche den Farbstoff aufnimmt) und zersetzt denselben durch kohlensauren Baryt, wobei die Salpetersäure sich mit dem Baryt vereinigt und der Harnstoff frei wird, den man aus dem eingedampften Rückstand mit Alkohol auszieht.

Der Harnstoff krystallisirt in langen farblosen Prismen von 1,35 specif. Gewicht, die geruchlos sind und wie Salpeter schmecken. Bei 120° schmilzt er und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Ammoniak. In Wasser ist er äusserst leicht löslich; er löst sich in 5 Thln. kaltem Alkohol, leichter noch in warmem; in Aether ist er fast unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral.

Der Harnstoff vereinigt sich wie das Glycocoll mit Säuren, mit Metalloxyden, sowie mit Salzen.

Salpetersaurer Harnstoff, $C_2 H_4 N_2 O_2 . H O . N O_5$, scheidet sich aus Harnstofflösungen auf Zusatz von Salpetersäure in weissen glänzenden Schuppen ab, die in Wasser ziemlich leicht,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0269-9 DFG

in verdünnter Salpetersäure aber sehr schwer löslich sind. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt er sich plötzlich unter heftiger Gasentwickelung.

Oxalsaurer Harnstoff: $C_2H_4N_2O_2 . HO . C_2O_3 + 2HO$. Der Harnstoff wird aus seinen Lösungen ebenso durch Oxalsäure wie durch Salpetersäure in dünnen, langen, Blättern gefällt, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich sind.

Die meisten anderen Salze des Harnstoffs sind in Wasser leicht löslich.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 + AgO . NO_5$, scheidet sich in grossen rhombischen Prismen beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd ab.

In ähnlicher Weise vereinigt sich der Harnstoff mit salpetersaurem Natron, Kalk, Magnesia u. s. w.

Die Verbindung von Harnstoff mit Chlornatrium, $C_2H_4N_2O_2 + NaCl + 2HO$, scheidet sich in glänzenden rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz ab. Dasselbe Salz erhält man in grossen gefärbten Krystallen durch Abdampfen von Menschenharn. Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Harnstoff in Kochsalzlösung bewirkt, dass das beim Verdunsten sich abscheidende Kochsalz in Octaëdern krystallisirt.

Setzt man zu einer mit Kali alkalisch gemachten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein blendend weisser, fast unlöslicher Niederschlag von Harnstoff-Quecksilberoxyd: $4HgO . C_2H_4N_2O_2$. Wendet man dagegen eine Lösung von Einfach-Chlorquecksilber an, so ist der Niederschlag sandig, körnig und gelb gefärbt. Seine Formel ist: $3HgO . C_2H_4N_2O_2$.

Feuchtes Silberoxyd verwandelt sich in einer Harnstofflösung in eine graue, krystallinische Masse von Harnstoff-Silberoxyd: $3AgO . C_2H_4N_2O_2$.

Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein schneeweisser, flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt. Man erhält

entweder $C_2H_4N_2O_2 . 4HgO . NO_5$,
oder $C_2H_4N_2O_2 . 3HgO . NO_5$,
oder $C_2H_4N_2O_2 . 2HgO . NO_5$.

Durch Messen der Menge einer bestimmten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche zur Ausfällung des Harn-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0270-0 DFG

stoffs erforderlich ist, kann man leicht die Menge des in einer Lösung enthaltenen Harnstoffs bestimmen.

419. Harnstoff wird leicht durch verschiedene chemische Agentien zersetzt.

Beim Erhitzen auf 150—160° entweicht Ammoniak, und der anfangs geschmolzene Rückstand erstarrt zu einer Masse von Cyanursäure: $3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_3N_3O_6 + 3\,NH_3$. Gleichzeitig finden indessen ausser dieser Hauptumsetzung andere in geringerem Maassstab statt, so dass der Rückstand ausser Cyanursäure noch Ammelid, $C_6H_4N_4O_4$ und Biuret, $C_4H_5N_3O_4$, enthält. Diese Zersetzungen erfolgen nach den Gleichungen:

$$3\,(C_2H_4N_2O_2) = C_6H_4N_4O_4 + 2\,NH_3 + 2\,HO,$$
$$2\,(C_2H_4N_2O_2) = C_4H_5N_3O_4 + NH_3.$$

Das Biuret bildet kleine farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol sich leicht lösen, und durch Kupferoxydsalze bei Gegenwart von Kali roth gefärbt werden.

Der Harnstoff zerfällt leicht, indem er in die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufnimmt, in Kohlensäure und Ammoniak: $C_2H_4N_2O_2 + 2\,HO = 2\,CO_2 + 2\,NH_3$. Dies geschieht bei dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, beim Erhitzen mit Kalkhydrat, bei der Berührung mit faulenden Stoffen (daher enthält der gefaulte Harn keinen Harnstoff mehr), ja selbst schon (aber sehr langsam) beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Wasser auf 230—240°, so ist diese Zersetzung rasch vollendet. Man wendet dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs an, indem man ihn entweder mit Schwefelsäure zerstört und die Menge des Ammoniaks bestimmt, oder auch die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren frei werdende Kohlensäure an Baryt bindet und wägt. Je 2 Aeq. Kohlensäure oder Ammoniak entsprechen 1 Aeq. Harnstoff.

Die salpeterige Säure zerlegt den Harnstoff leicht in Kohlensäure und Stickstoff:

$$C_2H_4N_2O_2 + 2\,NO_3 = 2\,CO_2 + 4\,N + 4\,HO.$$

Homologe des Harnstoffs.

420. Bringt man Cyansäure statt mit Ammoniak mit den homologen Basen der Alkoholradicale zusammen, so entstehen zusammengesetzte Harnstoffe, dem Harnstoff entsprechende Verbindungen, in welchen aber 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl, Aethyl u. s. w. substituirt ist. Alle diese Bildungsweisen werden durch entsprechende Gleichungen dargestellt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0271-6 DFG

$H_3\ N + C_2\ H\ N\ O_2 = C_2\ H_4\ N_2\ O_2$ . . . . . Harnstoff,
(Methylamin)
$C_2\ H_5\ N + C_2\ H\ N\ O_2 = C_4\ H_6\ N_2\ O_2$ . . . Methylharnstoff,
(Aethylamin)
$C_4\ H_7\ N + C_2\ H\ N\ O_2 = C_6\ H_8\ N_2\ O_2$ . . . Aethylharnstoff,
(Amylamin)
$C_{10}\ H_{13}\ N + C_2\ H\ N\ O_2 = C_{12}\ H_{14}\ N_2\ O_2$ . . . Amylharnstoff.

Dieselben Verbindungen erhält man noch auf eine andere Weise, nämlich durch Zusammenbringen von Ammoniak mit cyansauren Aetherarten.

(Cyansaures Methyloxyd) $C_2\ H_3\ O . C_2\ N\ O + N\ H_3 = C_4\ H_6\ N_2\ O_2$,
(Cyansaures Aethyloxyd) $C_4\ H_5\ O . C_2\ N\ O + N\ H_3 = C_6\ H_8\ N_2\ O_2$,
(Cyansaures Amyloxyd) $C_{10}\ H_{11}\ O . C_2\ N\ O + N\ H_3 = C_{12}\ H_{14}\ N_2\ O_2$.

Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Methylamin u. s. w. zusammen, so entstehen neue harnstoffartige Verbindungen, in welchen 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Alkoholradicale vertreten sind:

$C_2\ H_5\ N + C_2\ H_3\ O . C_2\ N\ O = C_6\ H_8\ N_2\ O_2$ Dimethylharnstoff,
$C_2\ H_5\ N + C_4\ H_5\ O . C_2\ N\ O = C_8\ H_{10}\ N_2\ O_2$ Methyläthylharnstoff,
$C_4\ H_7\ N + C_4\ H_5\ O . C_2\ N\ O = C_{10}\ H_{12}\ N_2\ O_2$ Diäthylharnstoff,
$C_{10}\ H_{13}\ N + C_4\ H_5\ O . C_2\ N\ O = C_{16}\ H_{18}\ N_2\ O_2$ Aethylamylharnstoff.

Cyansäure und Teträthylammoniumoxyd geben Teträthylharnstoff: $C_2\ (C_4\ H_5)_4\ N_2\ O_2 = C_2\ N\ O . (C_4\ H_5)_4\ N\ O$.

Aehnliche Verbindungen lassen sich mit anderen organischen Basen, z. B. Anilin, hervorbringen.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten dem Harnstoff; sie geben mit Salpetersäure schwer lösliche Salze. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie, wie der Harnstoff, in Kohlensäure und 2 Aeq. Basis. Bei der ersten Reihe, worin nur 1 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist, wird 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Alkoholbase, bei der letzten 2 Aeq. Alkoholbase frei. Der Aethylharnstoff, $C_6\ H_8\ N_2\ O_2$, zerlegt sich z. B. in folgender Weise:

$C_6\ H_8\ N_2\ O_2 + 2\ H\ O = 2\ C\ O_2 + N\ H_3 + C_4\ H_7\ N$ (Aethylamin),
der isomere Dimethylharnstoff liefert dagegen:
$C_6\ H_8\ N_2\ O_2 + 2\ H\ O = 2\ C\ O_2 + 2\ C_2\ H_5\ N$ (Methylamin).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0272-2 DFG

Schwefelhaltige Basen.

Thiosinnamin: $C_8 H_8 N_2 S_2$.

421. Diese Base bildet sich durch Vereinigung von Senföl, $C_8 H_5 N S_2$, mit Ammoniak, $C_8 H_5 N S_2 + N H_3 = C_8 H_8 N_2 S_2$. Lässt man das ätherische Senföl mit wässerigem Ammoniak stehen, so verwandelt es sich bald in eine Krystallmasse von Thiosinnamin. Dieses krystallisirt in weissen glänzenden Säulen, schmilzt bei 70° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es schmeckt bitter und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Es ist in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und löst sich auch in Aether und in Weingeist leicht auf. Mit den Säuren vereinigt es sich zu sauer reagirenden Salzen, die indessen von Wasser leicht zersetzt werden. Durch Bleioxyd wird es in Sinnamin (382.) verwandelt.

Thialdin: $C_{12} H_{13} N S_4$.

422. Das Thialdin bildet sich bei der Behandlung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelwasserstoff:

$$3 (C_4 H_4 O_2 . N H_3) + 6 H S = C_{12} H_{13} N S_4 + 2 N H_4 S + 6 H O.$$

Um es darzustellen, leitet man in eine wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak, der man etwas Ammoniak zugesetzt hat, Schwefelwasserstoffgas; das Thialdin scheidet sich nach kurzer Zeit in farblosen, glänzenden Krystallen ab. Dieselben sind in Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 42° und lässt sich in niederer Temperatur sublimiren. Es besitzt einen unangenehmen Geruch, der sehr haftet. Mit den Säuren vereinigt es sich zu krystallisirbaren Salzen. Erwärmt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so zerfällt es wieder in Aldehyd und Ammoniak unter Abscheidung von Schwefelsilber. Man kennt eine dem Thialdin entsprechende Verbindung des Selens, das Selenaldin: $C_{12} H_{13} N Se_4$.

Cystin: $C_6 H_7 N O_4 S_2$.

423. Das Cystin ist ein seltener Bestandtheil der Blasensteine, aus welchen es mit Ammoniak ausgezogen und durch Verdunsten in wasserhellen Blättchen krystallisirt erhalten wird. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber in den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0273-7 DFG

stärkeren Säuren, sowie in Alkalien auf. Aus den Lösungen in Säuren krystallisiren beim Abdampfen die Cystinsalze. Durch Salpetersäure wird es unter Bildung von Schwefelsäure und anderen Producten zersetzt. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verbreitung eines widrigen, senfölartigen Geruchs.

Carbothialdin: $C_5 H_5 N S_2$.

Diese sehr schwache Base scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff in farblosen glänzenden Krystallen ab. ($C_4 H_4 O_2 . N H_3 + C S_2 = 2 H O + C_5 H_5 N S_2$). In Wasser und Aether ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Es löst sich in Salzsäure, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissgelben Brei. Beim Kochen erhält man Salmiak, Aldehyd und Schwefelkohlenstoff. Das Aequivalent des Carbothialdins ist unbekannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0274-3 DFG

V. Amidartige Verbindungen.

Amide, Nitrile, Amidsäuren, Imide.

424. In diesem Abschnitt sollen diejenigen Verbindungen beschrieben werden, welche aus den Verbindungen des Ammoniaks sowie der organischen Basen unter Austritt von Wasser entstehen, insofern sie nicht als Basen schon früher behandelt wurden.

Wir haben gesehen, dass das Ammoniak, wenn es mit den Säuren sich zu salzartigen Verbindungen vereinigt, stets die Elemente von 1 Aeq. Wasser aufnimmt und in Ammoniumoxyd sich verwandelt. Aus diesen Verbindungen des Ammoniums kann man auf verschiedene Weise Wasser austreiben, wodurch neue eigenthümliche Verbindungen entstehen. Je nach der Menge des Ammoniaks, welches in der Verbindung enthalten ist, sowie der Menge des ausgetretenen Wassers hat man unterschieden:

Amide, entstehen aus 1 Aeq. Säure*) + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser,
Nitrile, entstehen aus 1 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser,
Amidsäuren, entstehen aus 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 2 Aeq. Wasser,
Imide, entstehen aus 2 Aeq. Säure + 1 Aeq. Ammoniak — 4 Aeq. Wasser.

Diese Verbindungen lassen sich in verschiedener Weise constituirt betrachten.

Wenn Ammoniaksalze durch Verlust von 2 Aeq. Wasser sich in Amide verwandeln, so muss das Ammoniumoxyd 1 Aeq. Was-

*) 1 Aeq. Säure stellt die Menge von Säure dar, welche 1 Aeq. Basis (MO), 2 Aeq. Säure die Menge von Säure, welche 2 Aeq. Basis sättigt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0275-9

ser und ausserdem 1 Aeq. Wasserstoff verlieren, welches letztere mit 1 Aeq. Sauerstoff aus der Säure sich zu Wasser vereinigt und austritt. Es bleiben hiermit 2 Reste übrig, welche mit einander in Verbindung treten. Der eine Rest ist: $NH_4O - HO - H = NH_2 =$ Ad (Amid); der Rest der Säure ist die wasserfreie Säure minus 1 Aeq. Sauerstoff, z. B. (oxalsaures Ammoniak), $NH_4O . C_2O_3 - 2HO = NH_2 . C_2O_2$ (Oxamid). Wie man sieht, vertritt also Amid (NH_2) in den sogenannten Amidverbindungen die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff in der wasserfreien Säure.

In derselben Weise lässt sich die Constitution der Amidsäuren betrachten. Auch in ihnen tritt 1 Aeq. Amid (NH_2) an die Stelle von 1 Aeq. Sauerstoff in der Säure. Da indessen die sauren Salze als Verbindungen des Säurehydrats mit neutralem Salz angesehen werden können, so lässt sich die Amidsäure entsprechend als eine Verbindung des Säurehydrats mit dem Amid betrachten, z. B.:

Zweifach-oxalsaures Ammoniak . $NH_4O . C_2O_3 + HO . C_2O_3$,
Oxaminsäure . . . . . $NH_2 . C_2O_2 + HO . C_2O_3$.

Die Nitrile dagegen lassen sich als Verbindungen des Säureradicals mit Stickstoff ansehen. In ihnen ist aller Wasserstoff des Ammoniums und 3 Aeq. Sauerstoff der Säure ausgetreten, während die Reste mit einander vereinigt blieben:

$$\underbrace{NH_4O . C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësaures Ammoniak.}} - 4HO = \underbrace{N . C_{14}H_5}_{\text{Benzonitril.}}$$

Die Imide, welche aus den zweifach-sauren Salzen unter Austritt von 4 Aeq. Wasser entstehen, kann man, den Amidsäuren entsprechend, als Verbindungen des Säurehydrats mit Nitrilen ansehen:

Zweifach-bernsteinsaures
Ammoniak . . . . . $NH_4O . C_4H_2O_3 + HO . C_4H_2O_3$,
Succinimid . . . . . $N . C_4H_2 + HO . C_4H_2O_3$.

Es ist aber ihrer Natur, sowie besonders den Verbindungen anderer Basen (z. B. Anilin), entsprechender, wenn man in ihnen Imid, NH, verbunden mit einem durch Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff aus der Säure entstandenen Stoff annimmt. Hiernach wäre das Succinimid: $NH . 2(C_4H_2O_2)$.

Die Imide besitzen indessen nicht mehr die Eigenschaften von bestimmten Säuren, doch vereinigen sie sich mit Silberoxyd, Bleioxyd und einigen anderen Oxyden, aber nicht mit den Alkalien. Alle diese Verbindungen sind im Stande, unter Aufnahme

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0276-5 DFG

der Elemente des Wassers wieder in Ammoniak und der Säure, aus der sie entstanden sind, überzugehen.

Aehnlich wie das Ammoniak verhalten sich die organischen Basen, namentlich die sauerstofffreien; auch sie liefern verschiedene Gruppen von amidartigen Verbindungen. So giebt das Anilin den Amiden entsprechende Anilide, ferner den Amidsäuren entsprechende Anilidsäuren und den Imiden entsprechende Anile; dagegen geben diese organischen Basen keine den Nitrilen entsprechende Verbindungen. Die Bildung der Anilide geschieht nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_7N.HO.C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Anilin.}} - 2HO = \underbrace{C_{12}H_6N.C_2O_2}_{\text{Oxanilid.}}.$$

Die Entstehung der Anilidsäuren ist dargestellt durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_7N.2HO.2C_2O_3}_{\text{Zweifach-oxals. Anilin.}} - 2HO = \underbrace{HO.C_2O_3.C_{12}H_6N.C_2O_2}_{\text{Oxanilidsäure.}}.$$

Die Anile bilden sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_7N.2HO.2(C_4H_2O_3)}_{\text{Zweifach-bernsteins. Anilin.}} - 4HO = \underbrace{C_{12}H_5N.2(C_4H_2O_2)}_{\text{Succinanil.}}.$$

In ihnen ist die dem Imid, HN, entsprechende Verbindung Anilid $= C_{12}H_5.N$ enthalten.

Den Nitrilen entsprechende Verbindungen des Anilins lassen sich nicht darstellen. Die organischen Basen, wie Anilin, sind nämlich dem Ammoniak entsprechende Verbindungen von 1 Aeq. Stickstoff mit 3 Aeq. Radical, wovon wenigstens 1 Aeq. ein organisches Radical ist. Um Nitrile zu bilden, müssen aus den neutralen Ammoniaksalzen 4 Aeq. Wasserstoff austreten, wovon das Ammoniak drei liefert. Da aber die organischen Basen höchstens noch 2 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak haben, so können keine den Nitrilen entsprechende Verbindungen entstehen. Man sieht hieraus, dass die Anile sich nicht als Verbindungen von Säuren mit Anilnitrilen betrachten lassen, und somit ist auch für die entsprechenden Imide eine solche Annahme nicht zulässig.

Eigentliche Amide.

425. Die Amide, welche durch Austreten von 2 Aeq. Wasser aus den neutralen Ammoniaksalzen der Säuren entstehen, unterscheiden sich zum Theil nur wenig von den organischen Basen, welche man als in ähnlicher Weise zusammengesetzt betrachten kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0277-1 DFG

Die Bildung des Oxamids aus Oxalsäure und Ammoniak, und die des Aethylamins aus Alkohol und Ammoniak werden durch ganz entsprechende Gleichungen dargestellt.

Das Benzamid entsteht aus dem Chlorbenzoyl auf dieselbe Weise wie das Methylamin aus dem Chlormethyl. Aethylamin und Methylamin sind basischer Natur und vereinigen sich mit Säuren, sowie auch die entsprechenden Oxyde, nämlich Aethyloxyd und Methyloxyd, sich mit Säuren vereinigen; Oxamid und Benzamid besitzen keine basische Eigenschaften. Die Oxyde, welche zu ihnen in demselben Verhältnisse stehen, wie Aethyloxyd und Aethylamin, nämlich Oxalsäure und Benzoësäure, sind saurer Natur. Der Unterschied zwischen diesen Amiden und den organischen Basen liegt also nicht sowohl in ihrer Zusammensetzungsweise, als vielmehr in der Verschiedenheit der Radicale, welche mit Amid vereinigt sind.

Die Amide werden im Allgemeinen leichter als die organischen Basen in Ammoniak und Säuren zersetzt. Meistens geschieht dies schon beim Kochen mit Kalilauge oder mit verdünnten Säuren. Durch salpeterige Säure werden sie in ähnlicher Weise, wie wir dies bei den organischen Basen sahen, unter Entwickelung von Stickstoff in Säuren verwandelt. Das Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$, liefert mit salpeteriger Säure Benzoësäure, $C_{14}H_7NO_2 + NO_3 = C_{14}H_6O_4 + 2N + HO$.

Die Amide bilden sich hauptsächlich auf folgende Weise:

1. Durch unmittelbare Vereinigung mancher Stoffe mit Ammoniak. Das Lactid, $C_6H_4O_4$, giebt mit Ammoniak Lactamid, $C_6H_7NO_4$.

2. Durch Erhitzen von Ammoniaksalzen, namentlich bei Gegenwart von Phosphorsäure. Diese Bildungsweise wird weniger angewendet, weil gewöhnlich eine grössere Anzahl von Wasseräquivalenten austritt, so dass Nitrile entstehen. Das salicylsaure Ammoniak, $C_{14}H_6O_6 + NH_3$, liefert bei dem Erhitzen mit Phosphorsäure Salicylamid, $C_{14}H_7NO_4$.

3. Durch Zersetzung von Chlor-, Brom oder Jodverbindungen mit Ammoniak. Das Chlor vereinigt sich hierbei mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, während das Amid mit dem Reste in Verbindung tritt. Das Chlorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2.Cl$, giebt mit Ammoniak neben Salmiak Benzamid, $C_{14}H_7NO_2$:

$$C_{14}H_5O_2Cl + 2NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + NH_3.HCl.$$

4. Durch Zersetzung der Aetherarten mit Ammoniak. Diese Umsetzung, wobei neben Alkohol ein Amid der Säure entsteht, geschieht bei gewöhnlicher Temperatur meistens nur langsam,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0278-7 DFG

leichter bei dem Erhitzen über den Kochpunkt des Wassers in zugeschmolzenen Röhren. Oxalsaures Aethyloxyd mit wässerigem Ammoniak zusammengebracht verwandelt sich sogleich in Oxamid, $C_2H_2NO_2$ und Alkohol:

$$C_4H_5O.C_2O_3 + NH_3 = C_2H_2NO_2 + C_4H_6O_2.$$

Ist die Einwirkung des Ammoniaks hierbei unvollständig, so tritt nur die Hälfte des Aethyloxyds als Alkohol aus, und es entstehen eigenthümliche Verbindungen, Amethane genannt, welche man als Aetherarten der Amidsäuren, oder auch als Amide der Aethersäuren betrachten kann. So liefert das oxalsaure Aethyloxyd bei der Behandlung mit Ammoniakgas in alkoholischer Auflösung Oxamethan, $C_8H_7NO_6$:

$$2(C_4H_5O.C_2O_3) + NH_3 = C_8H_7NO_6 + C_4H_6O_2.$$

Das Oxamethan, $C_8H_7NO_6$, kann betrachtet werden:
als oxaminsaures Aethyloxyd $C_4H_5O.C_4H_2NO_5$
oder als Aetheroxamid . . . $NH_2.C_8H_5O_6$.

Wir wollen einige Amide näher beschreiben.

426. Carbamid, $CO.NH_2$, entsteht bei der Behandlung von Chlorkohlenoxydgas, $CClO$, mit Ammoniak, wobei gleichzeitig Salmiak sich bildet, $CClO + 2NH_3 = CONH_2 + NH_4Cl$. Beide Körper sind noch nicht von einander getrennt worden. Das Carbamid ist leicht in Wasser löslich, mit Barytwasser giebt es keinen Niederschlag; doch entwickeln concentrirte Säuren unter lebhaftem Aufbrausen Kohlensäure und die zugesetzte Säure verbindet sich mit Ammoniak. Das Carbamid ist dem Harnstoff isomer.

427. Oxamid, $C_2O_2.NH_2$. Es bildet sich auf sehr verschiedene Weise, und lässt sich leicht darstellen, wenn man Oxaläther mit wässerigem Ammoniak schüttelt, wobei es als ein weisses unlösliches Pulver niederfällt. Durch verdünnte Säuren, selbst durch Oxalsäure, wird es leicht in Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Beim Erhitzen zersetzt es sich und liefert dabei Blausäure, Kohlenoxyd, kohlensaures Ammoniak und Harnstoff:

$$4(C_2O_2NH_2) = C_2NH + C_2H_4N_2O_2 + 2CO + NH_3.2CO_2.$$

428. Cyanamid, $C_2N.NH_2$. Leitet man gasförmiges Chlorcyan, $CyCl$, in wasserfreien Aether, den man mit Ammoniakgas gesättigt hat, so scheidet sich sogleich Chlorammonium ab, und der Aether behält Cyanamid gelöst, welches man durch Eindampfen in farblosen Krystallen erhält, die bei 40° schmelzen. Es ist dem Melamin (381.) isomer, in das es sich beim Erhitzen verwandelt.

429. Acetamid, $C_4H_3O_2.NH_2$, entsteht bei längerer Be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0279-5 DFG

rührung von Essigäther mit Ammoniak. Es bildet weisse Krystalle, die bei 78° schmelzen und bei 221° sieden. Das trichloressigsaure Aethyloxyd bildet mit Ammoniak übergossen in gleicher Weise eine krystallinische Masse von Trichloracetamid, $C_4Cl_3O_2.NH_2$.

430. Butyramid, $C_8H_7O_2.NH_2$, wird wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, in farblosen tafelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 115° und sublimiren unverändert.

431. Margaramid, $C_{34}H_{33}O_2.NH_2$, bildet sich aus Margarin durch Behandlung mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit und krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 60°.

432. Benzamid, $C_{14}H_5O_2.NH_2$. Es bildet sich bei dem Zusammenkommen von Chlorbenzoyl mit Ammoniak, beim längeren Zusammenstehen von Benzoëäther mit wässerigem Ammoniak, sowie bei der Behandlung von Hippursäure mit Bleihyperoxyd (447.). Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die unzersetzt schmelzbar und sublimirbar sind. Es löst sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht auf.

433. Nitrobenzamid, $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}\left.\begin{matrix}H_4\\X\end{matrix}\right\}O_2.NH_2$.

Es bildet sich bei dem Erhitzen von nitrobenzoësaurem Ammoniak, wobei dieses schmilzt und 2 Aeq. Wasser verliert, $NH_4O.C_{14}H_4XO_3 = C_{14}H_6N_2O_6 + 2HO$; leichter erhält man es durch Zersetzung von nitrobenzoësaurem Aethyloxyd mit Ammoniak. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 100°, ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich.

Durch Schwefelammonium wird es in Anilinharnstoff, $C_{14}H_8N_2O_2$, verwandelt:

$$C_{14}H_6N_2O_6 + 6HS = C_{14}H_8N_2O_2 + 4HO + 6S.$$

Dieser krystallisirt leicht und bildet mit Säuren krystallisirbare sauer reagirende Salze. Man kann denselben als Harnstoff betrachten, in welchem 1 Aeq. Amid, NH_2, durch Anilid $= C_{12}H_6N$, ersetzt ist.

434. Salicylamid, $C_{14}H_5O_4.NH_2$, lässt sich sowohl durch Destillation aus salicylsaurem Ammoniak, als auch aus salicylsaurem Aethyloxyd und Ammoniak darstellen, und krystallisirt in glänzenden Blättern, die unzersetzt schmelzen und sublimiren. Es verbindet sich mit Metalloxyden und zeigt den Charakter einer schwachen Säure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0280-6 DFG

435. Succinamid, $C_8H_4O_4 . 2NH_2$. Das Amid der Bernsteinsäure, welches 2 Aeq. Amid enthält, sowie das neutrale bernsteinsaure Ammoniak 2 Aeq. Ammoniak in sich begreift, entsteht aus dem Bernsteinsäureäther durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak, und bildet kleine weisse, in Wasser unlösliche Krystalle.

436. Lactamid, $C_{12}H_{10}O_8 . 2NH_2$. Das Amid der Milchsäure entsteht unmittelbar beim Zusammenkommen von Lactid und Ammoniak, und krystallisirt in farblosen Prismen. Es löst sich in Wasser, sowie auch in Alkohol auf.

437. Asparagin, Amid der Aepfelsäure, $C_8H_4O_6 . 2NH_2$ oder $HO . C_8H_7N_2O_5$. Das Asparagin findet sich fertig gebildet in den Keimen der Spargeln, der Althäawurzel, Kartoffeln und namentlich in grosser Menge in den Blättern und Stengeln der Wicken. Es soll auch durch Behandlung von äpfelsaurem Aethyloxyd mit Ammoniak entstehen. Am leichtesten stellt man es aus den Wicken vor ihrer Blüthezeit dar. Man presst den Saft aus, erhitzt ihn zum Kochen, scheidet dadurch das Albumin ab, und dampft die Flüssigkeit zur Syrupconsistenz ein, woraus das Asparagin allmälig auskrystallisirt. Es bildet farblose vierseitige Säulen des rhombischen Systems, löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist leicht auf, nicht in absolutem Alkohol oder Aether. Es vereinigt sich ähnlich wie das Glycocoll mit Säuren, Basen und Salzen. Durch Kochen von Asparagin und Kupferoxyd erhält man das Asparagin-Kupferoxyd, $CuO . C_8H_7N_2O_5$, in dunkelblauen Krystallen, die in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem löslich sind. Aehnliche Verbindungen des Asparagins mit Silberoxyd und Zinkoxyd bilden farblose Krystalle.

Das zweifach-oxalsaure Asparagin, $C_8H_8N_2O_6 . 2(HO . C_2O_3)$, lässt sich in kleinen Krystallen darstellen.

Das Asparagin wird nicht so leicht wie die anderen Amide in Ammoniak und Aepfelsäure zerlegt. Kocht man es mit starken Säuren oder Alkalien, so verwandelt es sich in Asparaginsäure (446.) und Ammoniak. Durch salpeterige Säure wird es dagegen mit Leichtigkeit unter Entwickelung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt: $C_8H_8N_2O_6 + 2NO_3 = C_8H_6O_{10} + 4N + 2HO$.

Mit einer Spur einer im Zustande von Fäulniss begriffenen Substanz zusammengebracht, geht das Asparagin allmälig in Bernsteinsäure über, wie dies mit der Aepfelsäure gleichfalls der Fall ist. Das Asparagin wirkt circularpolarisirend; in Alkalien

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0281-1 DFG

gelöst, dreht es die Polarisationsebene links, in Säuren gelöst aber nach rechts.

Nitrile.

438. Die Nitrile, welche aus den neutralen Ammoniaksalzen durch Verlust von 4 Aeq. Wasser entstehen, oder auch aus den Amiden unter Austritt von 2 Aeq. Wasser, sind sauerstofffreie Körper, welche man, ihren Formeln nach, als die Stickstoffverbindungen der Säureradicale betrachten kann. Sie entstehen noch auf verschiedenartige Weise: manche durch Oxydation stickstoffhaltiger Stoffe, sowie auch durch Verbindung von Cyan mit den Alkoholradicalen. Dieser letzten Bildungsweise zufolge könnte man die Nitrile auch als Cyanverbindungen ansehen. In der That geben sie bei Behandlung mit Kalium Cyankalium und einen Kohlenwasserstoff. Die Nitrile erhält man ferner aus den Ammoniaksalzen oder Amiden, entweder durch blosses Erhitzen, oder durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure, welche letztere Wasser bindet. Sie vereinigen sich mit Schwefelwasserstoff zu den Amiden ähnlichen Schwefelverbindungen. Durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren werden sie in Ammoniak und eine Säure zerlegt.

Das Nitril der Ameisensäure $C_2 H_2 O_4 + NH_3 - 4HO = C_2 N H$,
» » » Essigsäure . $C_4 H_4 O_4 + NH_3 - 4HO = C_4 H_3 N$,
» » » Propionsäure $C_6 H_6 O_4 + NH_3 - 4HO = C_6 H_5 N$,
» » » Capronsäure $C_{12} H_{12} O_4 + NH_3 - 4HO = C_{12} H_{11} N$,
haben wir schon als:

Cyanwasserstoff, Cyanmethyl ($C_4 H_3 N = C_2 H_3 . C_2 N$), Cyanäthyl (278.) ($C_6 H_5 N = C_4 H_5 . C_2 N$) und Cyanamyl (302.) ($C_{12} H_{11} N = C_{10} H_{11} . C_2 N$) kennen gelernt. Sie lassen sich sämmtlich aus den Ammoniaksalzen der betreffenden Säuren durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen.

439. Butyronitril, $C_8 H_7 N$. Es wird durch Destillation von Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt, und ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und 0,795 specif. Gewicht, die bei 118° siedet.

440. Valeronitril, $C_{10} H_9 N$. Es lässt sich aus baldriansaurem Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen, entsteht aber auch bei der Oxydation von Leucin mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure (413.). Es ist ein dünnes Oel von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 0,81, sein Siedepunkt 125°. Es löst sich wenig in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0282-7 DFG

Wasser, mischt sich aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

441. Benzonitril, $C_{14}H_5N$. Man erhält es leicht durch Destillation von benzoësaurem Ammoniak, $C_{14}H_6O_4 . NH_3 = C_{14}H_5N + 4HO$. Es ist ein farbloses Oel, das ähnlich wie Bittermandelöl riecht und bei 191° siedet. Sein specif. Gewicht ist 1,007 bei 15°. Es löst sich wenig in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich zu Sulfobenzamid, $C_{14}H_5N + 2HS = C_{14}H_7NS_2$, welches in schwefelgelben Nadeln krystallisirt. Man kann es als Benzamid betrachten, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Durch rauchende Salpetersäure wird das Benzonitril in Nitrobenzonitril, $C_{14}H_4XN$, verwandelt, welches in farblosen Krystallen anschiesst.

Amidsäuren.

442. Die Amidsäuren entstehen entweder durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze, wobei Wasser entweicht, oder durch Behandlung von wasserfreien Säuren (Anhydriden) mit trocknem Ammoniakgas, in welchem letzteren Falle das Ammoniaksalz der Amidsäure erhalten wird. Einzelne kommen in der Natur fertig gebildet vor, oder haben eine eigenthümliche Entstehungsweise.

443. Oxaminsäure: $HO . C_4H_2NO_5 = HO . C_2O_3 + C_2O_2 . H_2N$. Diese Säure wird aus zweifach-oxalsaurem Ammoniak dargestellt, indem man dieses erhitzt, bis es anfängt kohlensaures Ammoniak auszugeben, wobei die Säure gemengt mit Oxamid zurückbleibt. Man löst sie in Wasser auf und erhält beim Verdunsten die Oxaminsäure als ein farbloses körniges Pulver, das sauer reagirt. Das Ammoniaksalz der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich die Säure wieder in oxalsaures Ammoniak. Die Bildung und die Zersetzung der Säure wird dargestellt durch die Gleichung: $C_4H_3NO_6 + 2HO = NH_3 . 2(HO . C_2O_3)$.

Die Aethyloxydverbindung der Oxaminsäure ist das sogenannte Oxamethan, $C_8H_7NO_6$, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Auflösung von Oxaläther sich bildet: $2(C_4H_5O . C_2O_3) + NH_3 = C_4H_5O_2 + C_8H_7NO_6$. Es wird durch Eindampfen in farblosen, glänzenden, fettigen Blättern krystallisirt erhalten, schmilzt bei 100° und kocht unzersetzt bei 200°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Oxalsäure, Ammo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0283-3 DFG

niak und Alkohol. Aehnliche Verbindungen kennt man mit Methyloxyd und Amyloxyd.

444. Die Carbaminsäure, $NH_3 . 2HO . 2CO_2 - 2HO = C_2H_3NO_4$, kennt man nicht in freiem Zustande; in Verbindung mit Methyloxyd, Aethyloxyd und Amyloxyd bildet sie

das Urethylan . . $C_4H_5NO_4 = C_2H_3O . C_2H_2NO_3$,
» Urethan . . . $C_6H_7NO_4 = C_4H_5O . C_2H_2NO_3$,
» Amylurethan . $C_{12}H_{13}NO_4 = C_{10}H_{11}O . C_2H_2NO_3$.

Diese drei Stoffe sind isomer mit Glycocoll, Alanin und Leucin (410.). Man erhält die Urethane auf verschiedene Weise: 1) durch Behandeln der Kohlensäureäther mit Ammoniak, wobei Alkohol austritt, z. B. $2(C_4H_5O . CO_2) + NH_3 = C_6H_7NO_4 + C_4H_6O_2$. 2) Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole, z. B. $C_2NCl + 2(C_4H_6O_2) = C_6H_7NO_4 + C_4H_5Cl$. 3) Bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole, $C_2NHO_2 + C_4H_6O_2 = C_6H_7NO_4$.

Das Urethan, $C_6H_7NO_4$, krystallisirt in farblosen, breiten Blättern, die unter 100° schmelzen und bei 180° sieden, aber schon bei 100° sublimiren. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

445. Durch Einleiten von Ammoniak in die Lösung von wasserfreier Weinsäure oder Milchsäure (Anhydride) in Alkohol hat man folgende Amidsäuren (in der Form von Ammoniaksalzen) erhalten:

Tartraminsäure . . $C_8H_7NO_{10} = C_8H_4O_{10} + NH_3$,
Lactaminsäure . . . $C_{12}H_{13}NO_{10} = C_{12}H_{10}O_{10} + NH_3$.

Während alle diese Amidsäuren leicht in Ammoniak und die stickstofffreie Säure zerfallen, aus welcher sie entstanden, widerstehen andere Säuren, welche man gleichfalls zu den Amidsäuren rechnen kann, den zersetzenden Einflüssen weit mehr, oder sie zerlegen sich in anderer Weise. Dies ist namentlich der Fall mit:

Asparaginsäure . . . $C_8H_7NO_8$,
Hippursäure . . . . $C_{18}H_9NO_6$,
Cholsäure . . . . . $C_{52}H_{43}NO_{12}$,
Hyocholsäure . . . . $C_{54}H_{43}NO_{10}$.

Asparaginsäure, $2HO . C_8H_5NO_6$.

446. Diese Säure, welche man als die Amidsäure der Aepfelsäure betrachten kann, entsteht aus dem Asparagin (437.) durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak austritt:

$$C_8H_8N_2O_6 + 2HO = C_8H_7NO_8 + NH_3.$$

Sie krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen, die in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0284-9 DFG

kaltem Wasser schwer löslich sind, leicht aber in heissem. Bei dem Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Asparaginsäure löst sich in Säuren leicht auf und bildet mit ihnen zerfliessliche Verbindungen, die durch Neutralisation mit Basen zersetzt werden. Die Asparaginsäure vereinigt sich mit den Basen zu krystallisirbaren löslichen Salzen, in welchen entweder ein oder zwei Aeq. Wasser durch Metalloxyde vertreten sind. So enthält das Natronsalz, was man durch Neutralisation der Säure mit Natron in rhombischen Nadeln krystallisirt erhält, 1 Aeq. Natron, $NaO . HO . C_8 H_5 NO_6$, während das asparaginsaure Silberoxyd, welches man durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd darstellt, die Zusammensetzung: $2 AgO . C_8 H_5 NO_6$ besitzt. Die Asparaginsäure wirkt circularpolarisirend, wie das Asparagin.

Man kann die Asparaginsäure künstlich durch Erhitzen des äpfelsauren Ammoniaks darstellen und erhält dabei eine Säure, welche in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Asparaginsäure übereinstimmt, mit dem Unterschiede, dass sie nicht die Polarisationsebene des Lichtes dreht. Man erhitzt saures äpfelsaures Ammoniak (oder auch fumarsaures, maleïnsaures Ammoniak) auf 160—200°, behandelt den Rückstand mit heissem Wasser, worin sich die Masse löst und bei dem Erkalten wieder ausscheidet. Kocht man diese Substanz längere Zeit mit Salzsäure, so verwandelt sie sich in Asparaginsäure, die mit Salzsäure verbunden bleibt und durch Neutralisation mit Ammoniak von der Salzsäure geschieden wird. Auch diese Asparaginsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, und mit Silberoxyd ein dem vorherbeschriebenen asparaginsauren Silberoxyd gleichzusammengesetztes Salz. Beide Asparaginsäuren verhalten sich in derselben Weise gegen salpeterige Säure, sie liefern unter Entwickelung von Stickstoff Aepfelsäure, $C_8 H_7 NO_6 + NO_3 = C_8 H_6 O_{10} + 2N + HO$. Die aus optisch wirksamer Asparaginsäure dargestellte Aepfelsäure ist mit der natürlich vorkommenden Aepfelsäure identisch, die aus optisch unwirksamer Asparaginsäure dargestellte Aepfelsäure wirkt gleichfalls nicht polarisirend.

Die Asparaginsäure kann ihrer Entstehung und ihrer Zersetzung halber als Amidsäure der Aepfelsäure betrachtet werden, unterscheidet sich aber von den gewöhnlichen Amidsäuren dadurch, dass sie durch Behandlung mit Alkalien und Säuren nicht zersetzt wird, sowie auch insofern, als sie ebensoviel Basis neutralisirt wie die Aepfelsäure, welche man daraus erhalten kann,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0285-5 DFG

während die gewöhnlichen Amidsäuren nur halb soviel Basis sättigen, wie die in ihnen enthaltene stickstofffreie Säure im freien Zustande. In dieser Beziehung steht ihr nahe die

Hippursäure: $HO . C_{18} H_8 N O_5$.

447. Sie kommt in dem Harn der Grasfresser vor, seltener in dem Menschenharn. Man stellt sie am leichtesten aus dem Pferde- oder Kuhharn dar, indem man diesen mit Kalkmilch zum Kochen erhitzt, filtrirt und nach Neutralisation mit Salzsäure eindampft. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt, wobei die Hippursäure in Krystallen sich abscheidet. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen, die gewöhnlich als dicke Nadeln erscheinen. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, sowie in Alkohol; in Aether ist sie sehr wenig löslich. Die Hippursäure bildet mit den Basen krystallisirbare Salze, die in Wasser meist löslich sind. Das Silbersalz, $AgO . C_{18} H_8 N O_5$, krystallisirt aus kochender wässeriger Lösung in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Die Hippursäure ist die Amidsäure der stickstofffreien Benzoglycolsäure, $C_{18} H_8 O_8$, die man aus der Hippursäure durch Behandlung mit salpeteriger Säure erhält, am leichtesten, wenn man in eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure Stickstoffoxyd einleitet:

$$C_{18} H_9 N O_6 + N O_3 = C_{18} H_8 O_8 + 2 N + H O.$$

Die Benzoglycolsäure scheidet sich hierbei in farblosen Prismen ab, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis neutrale Salze, die meistens krystallisiren. Das Kalksalz, $Ca O . C_{18} H_7 O_7$, krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, und bildet gern übersättigte Lösungen. Sie zersetzt sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Benzoësäure und Glycolsäure:

$$C_{18} H_8 O_8 + 2 H O = C_{14} H_6 O_4 + C_4 H_4 O_6.$$

Das Amid der Benzoglycolsäure unterscheidet sich von den meisten anderen dadurch, dass es ebensoviel Basis neutralisirt als die Benzoglycolsäure selbst.

Die Hippursäure zeigt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien eigenthümliche Zersetzungen, sie zerfällt nämlich dabei in Benzoësäure und Glycocoll, $C_{18} H_9 N O_6 + 2 H O = C_{14} H_6 O_4 + C_4 H_5 N O_4$. Die gepaarte Benzoglycolsäure erleidet eine Zersetzung und das Ammoniak bleibt mit dem Reste der Glycolsäure in Verbindung. Behandelt man dagegen die Hippursäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0286-1 DFG

mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Bleihyperoxyd, so erhält man Benzamid; die Glycolsäure wird in der gepaarten Verbindung zerstört, und das Ammoniak bleibt mit dem Reste der Benzoësäure in Verbindung und wird als Benzamid erhalten.

Man hat noch nicht versucht, die Hippursäure aus der Benzoglycolsäure künstlich darzustellen; wenn man indessen Benzoësäure oder Stoffe, welche in Benzoësäure übergehen, z. B. Bittermandelöl, Zimmtsäure u. s. w., geniesst, so erscheint in dem Harn eine reichliche Menge von Hippursäure. Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Hippursäure in Nitrohippursäure, $C_{18}H_8XNO_6$, verwandelt, welche leicht krystallisirt und in kaltem Wasser schwer löslich ist, leicht in Weingeist und in Aether. Die Nitrohippursäure findet sich in dem Harn nach dem Genuss von Nitrobenzoësäure. Andere der Hippursäure ähnliche Verbindungen werden wir erst später bei den Gallenbestandtheilen (576.) näher betrachten.

Imide.

448. Die Imide entstehen aus den sauren Ammoniaksalzen durch Austreten von 4 Aeq. Wasser, welche sie bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien wieder aufnehmen. Zu ihrer Gewinnung genügt es meistens, die sauren Ammoniaksalze zu erhitzen. Wir führen nur an das Imid der Bernsteinsäure oder

Succinimid, $C_8H_5NO_4$.

449. Das Succinimid sublimirt bei dem Erhitzen von bernsteinsaurem Ammoniak in farblosen Nadeln, die in der Wärme schmelzen und in Wasser löslich sind, $NH_4O.HO.C_8H_4O_6 = C_8H_5NO_4 + 4HO$. Es vereinigt sich mit Bleioxyd und Silberoxyd, mit letzterem zu einer in vierseitigen Säulen krystallisirenden salzartigen Verbindung, $AgO.C_8H_4NO_3$. In Ammoniak löst sich diese Verbindung auf und krystallisirt beim Verdunsten als Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak, $NH_3.AgO.C_8H_4NO_3$.

Hydramide.

450. Die im Vorhergehenden betrachteten Verhältnisse der amidartigen Verbindungen sind zwar die gewöhnlicheren, doch nicht die einzig möglichen. Manche Körper, namentlich neutrale oder schwach saure, vereinigen sich noch in anderen Verhältnissen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0287-7 DFG

mit Ammoniak und namentlich in dem Verhältniss von 3 zu 2 Aeq.

Hydrobenzamid, $C_{42}H_{18}N_2$.

451. Es entsteht aus Bittermandelöl und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3(C_{14}H_6O_2) + 2NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6HO.$$

Das Bittermandelöl verwandelt sich in Berührung mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur bald in eine Krystallmasse von Hydrobenzamid, das man durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen Octaëdern erhält. Es schmilzt bei 110° und ist in Wasser unlöslich. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien wird es dagegen in die isomere Base Amarin verwandelt. Bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Ammoniak entstehen gleichzeitig noch mehrere andere Stoffe, wie z. B. Azobenzoïlid, $C_{28}H_4N$, nach der Gleichung:

$$2(C_{14}H_6O_2) + NH_3 = C_{28}H_{11}N + 4HO.$$

Es krystallisirt in sechsseitigen Blättchen und ist in Weingeist unlöslich.

Wird das dem Bittermandelöl isomere Benzoïn mit wässerigem Ammoniak übergossen, so verwandelt es sich allmälig in Benzoïnamid, $C_{42}H_{18}N_2$, welches dem Hydrobenzamid isomer ist und in feinen Nadeln krystallisirt.

Amidartige Verbindungen anderer Basen.

452. Die organischen Basen, welche dem Ammoniak in ihren Verhältnissen so entsprechend sind, vereinigen sich auch in ähnlicher Weise wie dieses mit Säuren unter Austritt der Elemente des Wassers zu amidartigen Verbindungen. Es wiederholen sich hierbei dieselben Verhältnisse, welche wir bei den Verbindungen des Ammoniaks kennen gelernt haben, mit der einzigen Ausnahme, dass man keine den Nitrilen entsprechende Verbindungen kennt. Am genauesten sind die aus Anilin dargestellten Producte bekannt, welche wir in drei Classen unterscheiden, nämlich:

Anilide,	entsprechend	den	Amiden,
Anilidsäuren	»	»	Amidsäuren,
Anile	»	»	Imiden.

Anilide.

453. Die Anilide entstehen aus den neutralen Anilinsalzen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0288-3 DFG

unter Austreten von 2 Aeq. Wasser. Man erhält sie theils durch Erhitzen der Anilinsalze, theils durch Einwirkung der Chlorverbindungen organischer Radicale auf Anilin. Sie sind in Wasser meist unlöslich, löslich in Alkohol, und werden durch Kali wieder in Anilin und eine Säure zersetzt.

454. Carbanilid, $C_{13} H_6 N O = C_{12} H_6 N . C O$. Es entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Anilin: $C_{12} H_7 N + C O Cl = C_{12} H_6 N . C O + H Cl$. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 205° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Durch Kali wird es leicht in Kohlensäure und Anilin zerlegt.

Carbamid-Carbanilid, $N H_2 . C O + C_{12} H_6 N . C O = C_{14} H_8 N_2 O_2$. Diese dem Anilinharnstoff (433.) isomere Verbindung entsteht beim Zusammenkommen von Anilin mit Cyansäure oder auch mit wässerigem Chlorcyan, $C_{12} H_7 N + H O . C_2 N O = C_{14} H_8 N_2 O_2$ oder auch:

$$C_{12} H_7 N + C_2 N Cl + 2 H O = C_{14} H_8 N_2 O_2 + H Cl.$$

Es bildet weisse nadelförmige Krystalle, vereinigt sich nicht mit Säuren und wird bei dem Erhitzen in Carbanilid, Cyanursäure und Ammoniak zersetzt.

Oxanilid, $C_{14} H_6 N O_2 = C_{12} H_6 N . C_2 O_2$. Diese dem Oxamid entsprechende Verbindung lässt sich durch Erhitzen des oxalsauren Anilins darstellen, entsteht aber auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Cyananilin: $C_{12} H_7 N . C_2 N + 2 H O + H Cl = C_{12} H_6 N . C_2 O_2 + N H_4 Cl$. Es bildet blass perlmutterglänzende Blättchen, die bei 245° schmelzen und bei 320° unzersetzt sieden.

Benzanilid, $C_{26} H_{11} N O_2 = C_{12} H_6 N . C_{14} H_5 O_2$. Es entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf wasserfreies Anilin: $C_{12} H_7 N + C_{14} H_5 O_2 Cl = C_{12} H_6 N . C_{14} H_5 O_2 + H Cl$. Weisse, schmelzbare und destillirbare Krystallblättchen.

Anilidsäuren.

455. Sie entsprechen den Amidsäuren und entstehen aus den zweifach-sauren Anilinsalzen unter Verlust von 2 Aeq. Wasser. Man könnte sie daher als gepaarte Verbindungen der Säuren mit dem Anilid betrachten. Bei dem Erhitzen werden sie meistens unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Anile verwandelt, manche auch in Anilin und wasserfreie Säure.

Oxanilidsäure, $C_{16} H_7 N O_6 = H O . C_2 O_3 + C_{12} H_6 N . C_2 O_2$. Sie bildet sich beim Erhitzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure, und wird durch Auflösen der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0289-1 DFG

Masse in kochendem Wasser bei dem Erkalten der Lösung in Verbindung mit Anilin krystallisirt erhalten. Die Säure krystallisirt in dünnen Schuppen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Erhitzen liefert sie Oxanilid. Ihre Salze sind farblos, krystallisirbar und in Wasser löslich.

Succinanilidsäure, $C_{20} H_{11} N O_6 = H O . C_4 H_2 O_3 + C_{12} H_6 N . C_4 H_2 O_2$, wird aus dem Succinanil durch Kochen mit verdünntem Ammoniak erhalten, wobei dieses 2 Aeq. Wasser aufnimmt. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und krystallisirt in glänzenden Blättern.

Sulfanilidsäure, $C_{12} H_7 N S_2 O_6 = H O . S O_3 + C_{12} H_6 N S O_2$. Diese Säure ist ein allgemeines Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Anilide oder Anilinsalze in der Wärme. Sie entsteht nämlich aus schwefelsaurem Anilin bei dem Erhitzen, wobei Anilin und Wasser entweichen: $2 (C_{12} H_7 N . H O . S O_3) = C_{12} H_7 N S_2 O_6 + C_{12} H_7 N + 2 H O$. Sie krystallisirt in glänzenden rhombischen Tafeln, die in kaltem Wasser und in Alkohol wenig löslich sind, leicht in kochendem Wasser. Sie reagirt stark sauer und bildet mit den Basen krystallisirbare, neutrale Salze.

Anile.

456. Die Anile entsprechen den Imiden und entstehen aus den sauren Anilinsalzen unter Austritt von 4 Aeq. Wasser. Sie sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, und gehen meistens bei dem Kochen mit Ammoniak in Anilidsäuren über.

Succinanil, $C_{20} H_9 N O_4 = C_{12} H_5 N . 2 C_4 H_2 O_2$, wird durch Erhitzen von saurem bernsteinsaurem Anilin erhalten und krystallisirt in langen Nadeln, die bei 155° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind.

Amidartige Harnstoffverbindungen.

457. Der Harnstoff vereinigt sich mit manchen Stoffen zu amidartigen Verbindungen, und einige in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Körper lassen sich gleichfalls als gepaarte Verbindungen des Harnstoffs betrachten.

Benzoylureïd, $C_{50} H_{28} N_6 O_6$, entsteht beim Erwärmen von Harnstoff mit Bittermandelöl auf nicht ganz 100°. $4 (C_2 H_4 N_2 O_2)$

$+ 3(C_{14}H_6O_2) = C_{50}H_{28}N_8O_8 + 6HO$. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser und Aether unlöslich ist, in Alkohol aber sich löst. Durch verdünnte Säuren wird es, doch erst beim Kochen, in Harnstoff und Bittermandelöl zersetzt.

Harnsäure: $2HO.C_{10}H_2N_4O_4$.

458. Die Harnsäure ist ein allgemeiner Bestandtheil des Harns der meisten Thiere, namentlich aller höher organisirten, doch tritt sie vorzugsweise bei den Fleisch- und Körnerfressern auf, während sie in dem Harn der Grasfresser zum Theil durch Hippursäure ersetzt ist. Die Harnsäure scheidet sich aus dem Harn oft schon beim Erkalten ab, oder erst nach Zusatz einer Mineralsäure; in der Harnblase selbst setzt sich öfters ein Theil der Harnsäure ab und giebt so zur Entstehung von Blasensteinen Veranlassung. Sie findet sich auch im Guano.

Man stellt die Harnsäure am besten aus den Schlangenexcrementen dar (die vorzugsweise aus harnsaurem Ammoniak bestehen), indem man diese mit verdünnter Kalilauge zum Sieden erhitzt und in die Lösung Kohlensäure einleitet. Es schlägt sich hierbei saures harnsaures Kali (welches sehr schwer löslich ist) als ein körniges weisses Pulver nieder, welches man abfiltrirt und durch Eintragen in verdünnte kochende Salzsäure zerlegt.

Die Harnsäure wird hierbei als ein weisses, lockeres, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver erhalten. Sie ist geruch- und geschmacklos, reagirt aber sauer; löst sich in etwa 1800 Thln. siedendem und in 14000 kaltem Wasser. In Alkohol und in Aether ist sie ganz unlöslich. Aus dem Harn durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, krystallisirt sie gewöhnlich in grösseren Prismen.

Die Harnsäure bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen. Die neutralen Salze, wovon nur die Alkali- und Erdalkalisalze bekannt sind, enthalten 2 Aeq. Basis, die sauren 1 Aeq. Basis. Erstere sind im Allgemeinen leichter löslich als letztere, werden aber schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Das neutrale harnsaure Kali, $2KO.C_{10}H_2N_4O_4$, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Harnsäure, und Abdampfen bei abgehaltener Luft in feinen Krystallnadeln erhalten, die in 44 Thln. kalten Wassers löslich sind und alkalisch reagiren. Durch Einleiten von Kohlensäure fällt aus der Lösung dieses Salzes zweifach-harnsaures Kali, $KO.HO.C_{10}H_2N_4O_4$, welches in 800 Thln. kalten Wassers sich löst und neutral reagirt. Aehnlich verhält sich das Natronsalz.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0291-0 DFG

Das zweifach-harnsaure Ammoniumoxyd, $NH_4O.HO.C_{10}H_2N_4O_4$, erhält man durch Uebergiessen von Harnsäure mit wässerigem Ammoniak in feinen nadelförmigen Krystallen, die erst in 1600 Thln. kalten Wassers löslich sind. Dieses Salz bildet den Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente und scheidet sich oft als Harnsediment ab. Von den Erdalkalisalzen ist das saure Kalksalz am leichtesten löslich, nämlich in 600 Thln. kaltem Wasser.

Die Harnsäure lässt sich als eine gepaarte Harnstoffverbindung ansehen, doch kennt man die mit Harnstoff gepaarte Säure nicht im freien Zustande; man hat sie Urilsäure genannt. Es ist hiernach:

$$\begin{array}{lll} \text{Urilsäure} & \ldots & C_8 \quad N_2O_4 + xHO, \\ \text{Harnstoff} & \ldots & C_2 \quad H_4N_2O_2, \\ \hline \text{Harnsäure} & \ldots & C_{10}H_4N_4O_6. \end{array}$$

Diese Ansicht stützt sich namentlich auf die

Verwandlungen der Harnsäure.

459. Erhitzt man Harnsäure, so entweicht viel kohlensaures Ammoniak, Blausäure, Cyansäure u. s. w. und es bleibt eine stickstoffhaltige Kohle. Mit Kalihydrat geschmolzen, wird sie unter Entwickelung von Ammoniak in Oxalsäure verwandelt, mit verdünnter Kalilauge dagegen nimmt sie beim Kochen 6 Aeq. Wasser auf und geht in Uroxansäure, $2HO.C_{10}H_8N_4O_{10}$, über, die, durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen Prismen niederfällt.

Durch Salpetersäure entsteht aus der Harnsäure eine Reihe sehr merkwürdiger Producte. In Folge der Oxydation durch Salpetersäure wird die Urilsäure in der Verbindung zu Alloxan oxydirt und zugleich von Harnstoff frei, welcher indessen zum Theil mit der salpeterigen Säure, die gleichzeitig entstanden ist, in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff sich umsetzt.

Urilsäure $C_8N_2O_4 + 2O + 4HO = C_8H_4N_2O_{10}$ Alloxan,
Harnstoff $C_2H_4N_2O_2 + 2NO_3 = 2CO_2 + 4N + 4HO$.

Da auf 1 Aeq. Alloxan 2 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. salpeterige Säure frei werden, so bleibt die Hälfte des Harnstoffs unzersetzt.

Alloxan: $C_8H_4N_2O_{10}$.

460. Man erhält das Alloxan, indem man in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht nach und nach Harnsäure einträgt, welche sich

anfangs unter Wärmeentwickelung und Aufbrausen auflöst, bis die Lösung gesättigt ist, worauf sich bald Krystalle von Alloxan abscheiden, die man durch einen mit Asbest verstopften Trichter abfiltrirt. Man versetzt die Salpetersäure von Neuem mit Harnsäure und erhält dadurch eine neue Menge von Alloxan. Löst man die Krystalle von Alloxan in warmem Wasser auf, so krystallisirt bei dem Erkalten wasserhaltiges Alloxan mit 6 Aeq. Krystallwasser in grossen wasserhellen Rhombenoctaëdern. Das Alloxan ist löslich in Wasser, von eckelhaftem Geruch und saurer Reaction; es färbt die Haut roth. Das bei 100° getrocknete Alloxan verliert in einem Strom von Wasserstoffgas bei 150° 2 Aeq. Wasser, färbt sich aber dabei braun; es ist nicht bestimmt, ob dieses Wasser nur Krystallwasser ist, oder zur Constitution des Alloxans gehört. Mit Barytwasser oder verdünnten Alkalien in Berührung geht das Alloxan in Alloxansäure über, welche dem Alloxan gleiche procentische Zusammensetzung besitzt (nimmt man dagegen die Formel des wasserfreien Alloxans gleich $C_8 H_2 N_2 O_8$ an, so enthält die Alloxansäure 2 Aeq. Wasser mehr). Zur Darstellung dieser Säure versetzt man Alloxan mit Chlorbariumlösung und fügt bei gelinder Wärme Kalilauge zu, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, worauf sehr rasch alloxansaurer Baryt, $2 Ba O . C_8 H_2 N_2 O_8$, in weissen perlglänzenden Schuppen niederfällt. Durch Zersetzen dieses Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die Alloxansäure frei, die beim Verdunsten in weissen Nadeln krystallisirt. Die Alloxansäure bildet mit 2 Aeq. Basis neutrale, mit 1 Aeq. Basis saure, krystallisirbare, in Wasser lösliche Salze.

Bei dem Erhitzen mit Salpetersäure wird das Alloxan in Parabansäure, $C_6 N_2 H_2 O_6$, unter Entwickelung von Kohlensäure verwandelt: $C_8 H_4 N_2 O_{10} + 2 O = C_6 H_2 N_2 O_6 + 2 C O_2 + 2 H O$ Die Parabansäure scheidet sich aus der eingedampften Flüssigkeit in farblosen dünnen sechsseitigen Säulen aus, welche beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und schmeckt stark sauer.

Kocht man Parabansäure mit Ammoniak, oder übersättigt man eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und dampft die Lösung ein, so krystallisirt oxalursaures Ammoniak aus, welches, in concentrirter Lösung mit Salzsäure versetzt, die Oxalursäure, $C_6 H_4 N_2 O_8$, als ein weisses lockeres Krystallpulver fallen lässt. Die Oxalursäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, reagirt sauer und bildet mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0293-2

1 Aeq. Basis neutrale Salze. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure und Harnstoff: $C_6 H_4 N_2 O_8 + 2 H O = 2 (H O . C_2 O_3) + C_2 H_4 N_2 O_2$. Die Oxalursäure lässt sich daher als eine der Oxamidsäure entsprechende gepaarte Harnstoffverbindung betrachten, und die Parabansäure wäre hiernach eine den Imiden entsprechende Harnstoffverbindung.

Setzt man zu einer Alloxanlösung zuerst wässerige schweflige Säure und dann kohlensaures Ammoniak, und lässt nach längerem Kochen erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende vierseitige Krystallschuppen von thionursaurem Ammoniak, $2 N H_3 . C_8 H_5 N_3 O_8 . 2 S O_2$, aus. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Bleizucker versetzt einen weissen Niederschlag von thionursaurem Bleioxyd, welches, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, freie Thionursäure, $2 H O . C_8 N_3 H_3 O_6 . 2 S O_2$, liefert, die beim Eindampfen in weissen sehr sauren Nadeln krystallisirt. Mit 2 Aeq. Basis bildet diese Säure neutrale krystallisirbare Salze, die mit Schwefelsäure übergossen, schweflige Säure entwickeln, und mit Kali schwefligsaures Kali liefern.

Erhitzt man eine Lösung von Thionursäure zum Kochen, so verwandelt sich diese Säure in Uramil, $C_8 H_5 N_3 O_6$, und Schwefelsäure, $C_8 H_5 N_3 O_8 . 2 S O_2 = C_8 H_5 N_3 O_6 + 2 S O_3$. Das Uramil scheidet sich bei dem Erkalten als ein aus kleinen seideglänzenden Nadeln bestehendes lockeres Pulver ab. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem. In Ammoniak löst es sich leicht und wird dann an der Luft roth. Durch Salpetersäure wird es in Alloxan und Ammoniak verwandelt: $C_8 H_5 N_3 O_6 + 2 H O + 2 O = C_8 H_4 N_2 O_{10} + N H_3$. Es kann als eine Amidverbindung der Dialursäure angesehen werden.

Das Alloxan wird durch Reductionsmittel, wie Einfach-Chlorzinn, Zink und Salzsäure, am besten aber durch Schwefelwasserstoff (wobei sich Schwefel abscheidet) in Alloxantin, $C_8 H_5 N_2 O_{10}$, verwandelt. Letzteres enthält mithin 1 Aeq. Wasserstoff mehr als das Alloxan, in welches es wieder durch Oxydationsmittel verwandelt wird. Es entsteht auch unmittelbar aus der Harnsäure, wenn man diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das Alloxantin krystallisirt in farblosen, schiefen vierseitigen Säulen, die in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in kochendem löslich sind. Die Lösung reagirt sauer. Mit Barytwasser giebt sie einen tief violettblauen Niederschlag. Auf Zusatz von Salmiaklösung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0294-8 DFG

färbt sich Alloxantinlösung anfangs roth, und scheidet dann Uramil ab, während Alloxan in Lösung bleibt:

$$2(C_8H_5N_2O_{10}) + NH_3 = C_8H_4N_2O_{10} + C_8H_5N_3O_6 + 4HO.$$

Behandelt man die kochende Alloxantinlösung mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel ab, und die filtrirte Flüssigkeit enthält Dialursäure, $C_8H_4N_2O_8$, gelöst; sie giebt auf Zusatz von kohlensaurem Ammoniak Krystalle von dialursaurem Ammoniak, das, mit Salzsäure zerlegt, freie Dialursäure in farblosen Krystallen abscheidet. Diese Säure reagirt stark sauer und giebt mit 1 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze.

Kocht man alloxansaure Salze in concentrirter Lösung, so erhält man mesoxalsaure Salze und gleichzeitig Harnstoff: $C_8H_4N_2O_{10} + 2HO = C_6H_2O_{10} + C_2H_4N_2O_2$. So scheidet sich aus der Lösung von alloxansaurem Baryt beim Kochen und Eindampfen mesoxalsaurer Baryt, $2BaO.C_6O_8$, in Krystallblättern ab, während die Mutterlauge Harnstoff gelöst behält. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Mesoxalsäure, $2HO.C_6O_8$, welche krystallisirbar und sehr sauer ist.

Löst man Harnsäure in Salpetersäure auf und verdampft die Lösung zur Trockne, so erhält man einen zwiebelrothen Rückstand, welcher mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit liefert (Reaction auf Harnsäure). Beim Erkalten scheiden sich hierbei (wenn grössere Mengen angewendet werden) metallisch grünglänzende Krystalle von Murexid, $C_{24}H_{12}N_{10}O_{16}$, ab. Das Murexid entsteht auf sehr verschiedene Weise: so beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd, oder aus einer Mischung von Alloxantin und Alloxanlösung auf Zusatz von Ammoniak.

$$\left.\begin{array}{ll} 4\text{ Aeq. Uramil} & C_{32}H_{20}N_{12}O_{24} \\ 6\text{ Aeq. Sauerstoff (von HgO)} & O_6 \\ \hline & C_{32}H_{20}N_{12}O_{30} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{24}H_{12}N_{10}O_{16} & \text{Murexid,} \\ C_8H_4N_2O_{10} & \text{Alloxansäure,} \\ H_4O_4 & \text{Wasser.} \\ \hline C_{32}H_{20}N_{12}O_{30}. & \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{ll} 1\text{ Aeq. Alloxan} & C_8H_4N_2O_{10} \\ 2\text{ Aeq. Alloxantin} & C_{16}H_{10}N_4O_{20} \\ 4\text{ Aeq. Ammoniak} & H_{12}N_4 \\ \hline & C_{24}H_{26}N_{10}O_{30} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} C_{24}H_{12}N_{10}O_{16} & \text{Murexid,} \\ H_{14}O_{14} & \text{Wasser.} \\ \hline C_{24}H_{26}N_{10}O_{30}. & \end{array}\right.$$

Es krystallisirt in feinen vierseitigen Prismen, die wie Cantharidenflügel glänzen, aber ein braunrothes Pulver geben. In Wasser sind sie schwer löslich, unlöslich in Aether und Alkohol. Kali löst sie unter tief indigblauer Färbung, die beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak verschwindet. Das Murexid ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0295-4 DFG

eine Amidverbindung, welche bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien wieder neue Producte liefert.

Allantoïn: $C_8 H_6 N_4 O_6$.

461. Dieser in dem Harn der Kälber und des Kuhfötus vorkommende krystallinische Stoff entsteht künstlich aus der Harnsäure durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, z. B. Bleihyperoxyd oder Ferridcyankalium in alkalischer Lösung: $C_{10} H_4 N_4 O_6 + 2 O + 2 H O = C_8 H_6 N_4 O_6 + 2 C O_2$.

Man stellt es am leichtesten durch Verdunsten des Kälberharns dar. Es krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. Durch Alkalien wird es beim Kochen leicht unter Entwickelung von Ammoniak in Oxalsäure verwandelt: $C_8 H_6 N_4 O_6 + 10 H O = 4 (H O . C_2 O_3) + 4 N H_3$. Es löst sich in kohlensauren Alkalien auf, ohne sich damit zu verbinden, vereinigt sich aber mit Silberoxyd zu einer krystallisirbaren Verbindung.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die übrigen krystallisirenden stickstoffhaltigen Stoffe, die man besonders in dem Thierorganismus findet, wie die Cholsäure, Choleïnsäure, Inosinsäure u. s. w., gleichfalls amidartige Verbindungen sind. Da man indessen ihre Ableitung nicht genauer kennt, so werden wir dieselben erst später bei den Bestandtheilen des Thierkörpers beschreiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0296-0 DFG

VI. Kohlenhydrate.

462. Unter diesem Namen begreift man eine Gruppe von organischen Stoffen, die sämmtlich 12 oder 24 Aeq. Kohlenstoff und verschiedene Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, beide aber in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden (in gleichen Aequivalenten). Sie gehören zu den wichtigsten Bestandtheilen der Pflanzen, in denen sie allgemein verbreitet sind, doch kommen einige auch in den Thieren vor. Ihr Zusammenhang tritt noch dadurch deutlich hervor, dass sie sämmtlich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Glucose) übergeführt werden. Ihre nähere Constitution ist noch nicht bekannt, und es ist möglich, dass das Aequivalent von einigen weit höher ist, als man es gewöhnlich annimmt. Man unterscheidet hauptsächlich folgende: Rohrzucker, Traubenzucker, Glucose, Milchzucker, Gummi, Schleim, Dextrin, Stärkmehl und Holzfaser.

Rohrzucker: $C_{12} H_{11} O_{11}$.

463. Der Rohrzucker findet sich in den Pflanzensäften, besonders denen des Stammes, gelöst; in vorzüglicher Menge kommt er im Zuckerrohr und den Runkelrüben vor. Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und rasch eingedampft, wo beim Erkalten der Rohrzucker auskrystallisirt. Er wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk und Eiweiss, sowie mit Thierkohle gereinigt. Der Rohrzucker krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen; er löst sich in $^1/_3$ kaltem Wasser, leichter in heissem; in Alkohol ist er weniger leicht löslich. Er schmeckt rein süss. Beim Erhitzen schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerer Zeit sich wieder in krystallinischen Zucker verwandelt. Erhitzt man ihn über seinen Schmelzpunkt (auf 200°), so verliert er 2 Aeq. Wasser und geht hierdurch in Caramel, $C_{12} H_9 O_9$, über, welcher sich nicht wieder in Zucker zurück verwandeln lässt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0297-6 DFG

Der Caramel löst sich sehr leicht in Wasser mit brauner Farbe auf; er schmeckt nicht süss.

Der Rohrzucker geht mit Kalk, Baryt und einigen anderen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein.

Der Kalk löst sich in reichlicher Menge in Zuckerlösung. Kocht man eine solche, so scheidet sich eine Verbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} . 3CaO$, als ein flockiger Niederschlag ab, welcher in kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Versetzt man dagegen eine Auflösung von Zucker mit Kalkmilch und hierauf mit Alkohol, so scheidet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{12}H_{11}O_{11} . CaO$ aus, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Die entsprechenden Barytverbindungen krystallisiren, sie reagiren stark alkalisch und werden durch Kohlensäure zersetzt. Eine Zuckerlösung wird gleichfalls durch essigsaures Bleioxyd, wenn man zugleich Ammoniak zusetzt, gefällt. Der Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinische Beschaffenheit annimmt, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9 . 2PbO + HO$. Er verliert bei 160° 1 Aeq. Wasser, liefert aber, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder gewöhnlichen Rohrzucker.

Der Rohrzucker vereinigt sich auch mit Chlornatrium zu einer schwierig krystallisirenden Verbindung: $NaCl . 2(C_{12}H_{11}O_{11})$, die man beim Verdunsten einer mit Kochsalz versetzten Zuckerlösung in zerfliesslichen Krystallen erhält. Sie schmecken zugleich süss und salzig. Aehnliche Verbindungen geht der Zucker mit Chlorkalium und Salmiak ein, und sie veranlassen oft einen bedeutenden Verlust bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben, welche viele Salze enthalten.

Der Zucker dreht die Polarisationsebene nach rechts. Wird eine Zuckerlösung längere Zeit gekocht, so verliert der Zucker die Fähigkeit zu krystallisiren und wird zuletzt vollkommen in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Zucker unter lebhafter Erwärmung und unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ameisensäure in eine schwarze Masse verwandelt (verkohlt). Verdünnte Schwefelsäure oder überhaupt alle verdünnten Säuren verwandeln, selbst schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen den Zucker in unkrystallisirbaren Zucker oder Glucose, welcher die Polarisationsebene nach links dreht. Der Zucker löst viele Metalloxyde auf, welche in Wasser nicht löslich sind, wie z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali, er reducirt viele Metalle, besonders bei Gegenwart von Alkalien. So scheidet er

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0298-2 DFG

aus Silber- und Goldlösungen die Metalle ab, und aus Kupferoxydlösungen, die man mit überschüssigem Kali und Zucker versetzt hat, scheidet sich beim Kochen allmälig Kupferoxydul ab. Durch Salpetersäure wird der Zucker oxydirt, und zwar in gelinder Wärme in Zuckersäure verwandelt: $C_{12}H_{11}O_{11} + O_6 = C_{12}H_{10}O_{16} + HO$. Beim Kochen dagegen erhält man daraus nichts wie Oxalsäure. Durch Destillation mit Kalk zerlegt er sich in Kohlensäure, Aceton und Metaceton, $C_{12}H_{10}O_2$, nach der Gleichung:

$$2(C_{12}H_{11}O_{11}) = 6CO_2 + 6HO + C_6H_6O_2 + C_{12}H_{10}O_2.$$

Das Metaceton ist eine ölartige Flüssigkeit, die bei 84° siedet und in Wasser unlöslich ist. Durch Oxydationsmittel wird es in Essigsäure und Propionsäure verwandelt (129.).

Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$.

464. In den süssschmeckenden Früchten, wie in Trauben, Kirschen, Pflaumen u. s. w., ist eine Zuckerart enthalten, die beim Eindampfen des Saftes als eine syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, nach längerem Stehen aber sich in Krystalle von Krümelzucker verwandelt. Der Traubenzucker findet sich ferner im Honig, in geringer Menge im Blute, in der Leber und wird in manchen Krankheiten, namentlich der Zuckerharnruhr, in reichlicher Menge in dem Harn abgeschieden. Derselbe entsteht aus dem Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren, sowie überhaupt aus allen anderen Gliedern dieser Classe, wie aus Holzfaser, Stärkmehl u. s. w. Der Traubenzucker entsteht endlich noch aus vielen Pflanzenstoffen, welche wir später (473.) kennen lernen werden, durch Einwirkung verdünnter Säuren, z. B. aus Salicin, Gerbstoff u. s. w.

Er krystallisirt schwierig in blumenkohlartigen Massen, löst sich weniger als der Rohrzucker in Wasser (in $1\frac{1}{3}$ Thl. in der Kälte) und schmeckt weniger süss; in Alkohol ist er dagegen leichter löslich als Rohrzucker. Die Lösungen drehen die Polarisationsebene nach rechts. Die Krystalle enthalten 2 Aeq. Wasser, die sie bei 100°, wobei sie schmelzen, verlieren. In höherer Temperatur, bei 140°, verwandelt er sich unter Verlust von 3 Aeq. Wasser in Caramel, $C_{12}H_9O_9$.

Man stellt den Traubenzucker am einfachsten aus Honig dar, den man zuerst in der Kälte mit Alkohol auszieht, worin sich ein unkrystallisirbarer Zucker löst, während der krystallisirte Traubenzucker zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol noch gereinigt wird. In gleicher Weise kann man ihn aus den Rosinen darstellen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0299-9 DFG

Der Traubenzucker verbindet sich mit den Basen wie der Rohrzucker, doch wird er durch dieselben leicht gebräunt und zersetzt. Eine Barytverbindung, $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3BaO$, erhält man, wenn man Traubenzucker und Baryt, beide in Holzgeist gelöst, mit einander vermischt, in Gestalt eines flockigen weissen Niederschlags. Eine ähnliche Bleiverbindung, $C_{12}H_{11}O_{11} + 3PbO$, erhält man durch Fällen von Traubenzucker mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Ammoniak.

Der Traubenzucker giebt mit Kochsalz eine in schönen Krystallen anschiessende Verbindung, $2(C_{12}H_{12}O_{12}) . NaCl + 2HO$, die im leeren Raum 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei zerfallen.

Der Traubenzucker, welcher durch verdünnte Säuren unveränderlich ist, wird auch von concentrirter Schwefelsäure nicht geschwärzt. Bringt man bei 100° getrockneten Traubenzucker mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure zusammen, so löst er sich auf und verbindet sich zu einer gepaarten Säure, die man in Wasser löst und durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt von unverbundener Schwefelsäure befreit. Durch Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd fällt zucker-schwefelsaures Bleioxyd nieder, durch dessen Zersetzung mit Schwefelwasserstoff man die Zucker-Schwefelsäure frei erhält. Sie ist indessen wenig beständig und zersetzt sich leicht.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker sehr leicht. Er nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und färbt sich braun. Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung schon in der Kälte zu Oxydul, Quecksilberoxydsalze werden zu Oxydulsalzen oder metallischem Quecksilber reducirt, aus Silber- und Goldlösungen scheidet sich das Metall ab.

Man wendet diese Eigenschaft zur Bestimmung der in einer Flüssigkeit vorhandenen Zuckermenge an. Man erhitzt eine mit Weinsäure und überschüssigem Kali versetzte Kupfervitriollösung zum Kochen und bringt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu, wobei der Zucker sich rasch oxydirt und rothes Kupferoxydul niederfällt, das man, durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt, wiegen kann; 1 Aeq. Traubenzucker reducirt in dieser Weise 10 Aeq. Kupferoxyd. Am zweckmässigsten ist es, sich hierbei titrirter Kupferlösungen zu bedienen, denen man so lange Zuckerlösungen hinzusetzt, bis sie entfärbt sind.

Auch bei abgehaltener Luft wird der Traubenzucker durch die Einwirkung starker Basen zersetzt und in Glucinsäure, $C_8H_5O_5$, verwandelt. Vermischt man Traubenzucker mit Barythydrat und erwärmt auf 100°, so bildet sich unter lebhaftem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0300-5 DFG

Aufblähen und unter Wärmeentwickelung glucinsaurer Baryt: $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + 3BaO = 3(BaO . C_6H_5O_5) + 9HO$. Die Glucinsäure ist eine unkrystallisirbare gelbliche Masse, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und sauer reagirt. Sie bildet mit Kalk und Baryt lösliche Salze, mit Bleioxyd ein unlösliches basisches Salz. An der Luft wird die Glucinsäure bald braun. Man hat diesen braunen Körper, welcher auch neben Glucinsäure bei dem Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren entsteht, Apoglucinsäure genannt.

Der Traubenzucker erleidet in Berührung mit Fermenten eine Reihe von Veränderungen. Kommt derselbe in einer schwach sauren Flüssigkeit mit faulenden Stoffen in Berührung, so zerfällt er in Alkohol und Kohlensäure, $C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4CO_2$. (Geistige Gährung).

Bei Gegenwart von faulenden Stoffen in alkalisch reagirender Flüssigkeit verwandelt sich der Zucker in Milchsäure, welche dieselbe Formel wie der Zucker besitzt. Wahrscheinlich verwandelt sich erst die Milchsäure, und nicht unmittelbar der Zucker in Buttersäure: $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 2CO_2 + 4H$.

Unter gewissen nicht genau bekannten Umständen erleidet der Zucker die sogenannte schleimige Gährung, wobei er in einen dem arabischen Gummi ähnlichen schleimigen Stoff verwandelt wird. Gleichzeitig bildet sich oft eine gewisse Menge von Milchsäure und Mannit. Diese Gährung findet öfters in weissen Weinen statt. Es ist ferner wahrscheinlich, dass der Zucker durch Einwirkung von Fermenten unmittelbar in Essigsäure übergehen kann: $C_{12}H_{12}O_{12} = 3(C_4H_4O_4)$.

Glucose (Fruchtzucker): $C_{12}H_{12}O_{12}$.

465. Der unkrystallisirbare Zucker, welcher sich in den sauren Früchten findet, und in dem Honig mit Traubenzucker gemengt enthalten ist, besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Traubenzucker, in den er sich bei längerem Stehen verwandelt. In trocknem Zustande ist er gummiartig, zerfliesslich in Wasser und in Weingeist sehr leicht löslich. Er unterscheidet sich von dem Traubenzucker, ausser durch den amorphen Zustand, auch noch dadurch, dass er die Polarisationsebene nach links dreht. Der durch Einwirkung verdünnter Säuren aus dem Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten erhaltene süsse Stoff ist wahrscheinlich anfangs mit dem Fruchtzucker identisch; verwandelt sich aber allmälig in Traubenzucker.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0301-1 DFG

Milchzucker: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

466. Der Milchzucker kommt in der Milch aller Säugethiere vor, einerlei, ob dieselben Pflanzen- oder Fleischnahrung geniessen; man hat ihn aber noch nicht in anderen Stoffen gefunden, oder künstlich dargestellt.

Der Milchzucker wird im Grossen aus der von Fett und Käsestoff befreiten Kuhmilch durch Eindampfen und Stehenlassen des syrupdicken Rückstandes in harten halbdurchsichtigen Krystallkrusten gewonnen, die man durch Umkrystallisiren reinigt.

Er krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die hart sind und zwischen den Zähnen knirschen. Er löst sich in 6 Thln. kaltem und $2\frac{1}{2}$ Thln. kochendem Wasser, und ist unlöslich in Alkohol und in Aether. Er schmeckt schwach, aber angenehm süss. In wässeriger Lösung dreht der Milchzucker die Polarisationsebene nach rechts. Bei 130° schmilzt der Milchzucker unter Verlust von 2 Aeq. Wasser, in stärkerer Hitze giebt er eine braune extractartige Masse.

Der Milchzucker verbindet sich mit den Basen zu leicht zersetzbaren, alkalisch reagirenden Verbindungen.

Durch verdünnte Säuren wird der Milchzucker in Traubenzucker verwandelt. Dies geschieht langsam in der Kälte, rasch beim Kochen.

Durch Salpetersäure wird der Milchzucker beim gelinden Erwärmen lebhaft angegriffen und in Schleimsäure, $2HO.C_{12}H_8O_{14}$, verwandelt. Hierdurch unterscheidet sich der Milchzucker wesentlich von dem isomeren Traubenzucker, welcher mit Salpetersäure Zuckersäure liefert.

Leicht reducirbare Metalloxyde, wie Kupferoxyd, werden durch den Milchzucker, sowie durch den Traubenzucker reducirt. Aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet der Milchzucker schon in der Kälte Kupferoxydul aus. In der Milch geht der Milchzucker, sobald das Caseïn anfängt zu faulen, in Milchsäure über, unter anderen Verhältnissen aber kann er auch in Alkoholgährung versetzt werden, wie das berauschende Getränk (Kumis), welches Baschkiren und Kalmucken aus Stutenmilch bereiten, beweist. Wahrscheinlich wird hierbei der Milchzucker zuerst in Traubenzucker verwandelt.

Stärkmehl: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

467. Das Amylum oder Stärkmehl kommt in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Körnern von verschiedener Gestalt vor.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0302-7 DFG

Unter dem Mikroskop erscheint z. B. das Kartoffelstärkmehl in ovalen Körnern (Fig. 28), an welchen ein besonderer Punkt *a*, Nabelfleck genannt, bemerklich ist, um welchen herum die ganze Masse in concentrischen Schichten abgelagert erscheint. Drückt man diese Körner zwischen zwei Glasplatten, so zerspringen sie in einzelne Stücke, und zwar gewöhnlich von dem Nabelfleck aus, (Fig. 29). Man sieht dabei, dass ein jedes Korn durch Auflagerung einer grossen Anzahl von Schichten gebildet ist. Erhitzt man das Stärkmehl auf 200° und befeuchtet es dann mit Wasser, so schwellen die Körnchen bedeutend auf und die einzelnen Schichten desselben werden deutlich sichtbar, wie dies in Fig. 30 an einem Stärkmehlkorn gezeigt ist.

Fig. 28.

Fig. 29.

Fig. 30.

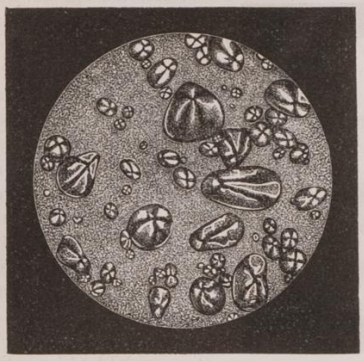
Die symmetrische Gruppirung der Stärkmehltheilchen um den Nabelfleck zeigt sich besonders deutlich, wenn man sie unter dem Mikroskop in polarisirtem Lichte betrachtet und zwischen das Auge und das Object isländischen Doppelspath bringt. Man sieht dann ein schwarzes Kreuz, dessen Mittelpunkt mit dem Nabelfleck zusammen fällt (Fig. 31 a. f. S.).

Die verschiedenen Pflanzen enthalten in den äusseren Formen verschiedene Stärkmehlkügelchen, so dass man schon bloss

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0303-3 DFG

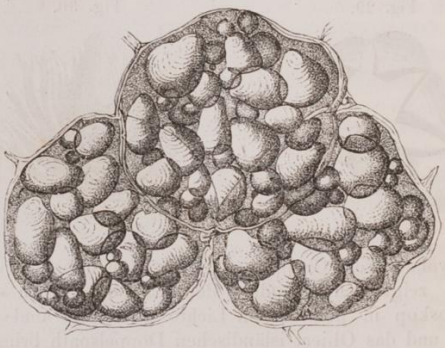
an der Form den Ursprung einer Stärkmehlsorte erkennen kann. Sehr verschieden ist namentlich die Grösse der Stärkmehlkörner. Die grössten sind die des Kartoffelstärkmehls, (etwa 0,185 Millimeter lang), weit kleiner die der Getreidearten (etwa 0,045 Millimeter lang). Die Lagerung der Stärkmehlkörner in den Zellen der Kartoffeln ist in Fig. 32 dargestellt.

Fig. 31.



Das Amylum ist ein weisses, zart anzufühlendes geschmack- und geruchloses Pulver, welches in Wasser und in Weingeist, auch nach dem Zerreiben, ganz unlöslich ist. In heissem Wasser quillt das Stärkmehl auf und vertheilt sich darin so fein, dass man es für eine Lösung

Fig. 32.



halten könnte; wenn man aber das Wasser frieren lässt, so scheidet sich das feinvertheilte Stärkmehl in feinen Häuten ab: ein Beweis, dass es nicht gelöst war. Die dicke Flüssigkeit, welche

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0304-9

man durch Kochen von Stärkmehl und Wasser erhält, ist unter dem Namen Kleister bekannt. Durch verdünnte Säuren wird schon in der Kälte dieselbe Veränderung des Stärkmehls bewirkt. In der Wärme findet eine völlige Lösung statt, wobei indessen zuletzt das Stärkmehl zersetzt wird.

Das Jod hat eine bemerkenswerthe Wirkung auf das Stärkmehl: es färbt dasselbe nämlich dunkelblau, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, sie erscheint aber wieder bei dem Erkalten.

Man erhält das Stärkmehl aus den Pflanzentheilen, in welchen es reichlich enthalten ist, durch Zerreiben der Zellen und Auswaschen derselben mit Wasser, so lange dieses noch milchig abfliesst, wobei die durch ein feines Sieb von beigemengten Pflanzentheilen befreite Flüssigkeit, wenn sie ruhig steht, das Stärkmehl abscheidet, das von mechanischen Beimengungen leicht durch Schlemmen gereinigt wird.

Wird das aus Getreide dargestellte Stärkmehl feucht an der Luft stehen gelassen, so gehen die beigemengten stickstoffhaltigen Stoffe bald in Fäulniss über und lösen sich auf, während das Stärkmehl grösstentheils unverändert bleibt und durch Schlemmen rein erhalten wird.

Erhitzt man das Stärkmehl mit Wasser über 100°, so verwandelt es sich allmälig zuerst in Dextrin und dieses später in Traubenzucker. Leichter geschieht diese Verwandlung, wenn man dem Wasser eine sehr kleine Menge (2—3 Procent) Schwefelsäure zusetzt. Man stellt auf diese Weise nun eine bedeutende Menge von Traubenzucker dar, der für die Bierbrauerei und zur Verbesserung der Weine viel angewendet wird. Man benutzt hierzu hölzerne Fässer, in welche eine mit feinen Löchern versehene Bleiröhre bis auf den Boden geht, mittelst welcher man gespannten Wasserdampf einleiten kann. Man füllt sie zu $^2/_3$ mit Wasser an, dem man 3 Procent Schwefelsäure zugesetzt hat, und erhitzt durch den Dampf zum Kochen. Man lässt nun das in Wasser vertheilte Stärkmehl langsam einfliessen, wobei es, ohne einen Kleister zu bilden, sich sogleich löst. Man erhitzt noch eine Stunde lang zum Kochen, sättigt hierauf die Säure mit Kreide und dampft die klar von dem Niederschlag abgelassene Flüssigkeit zum Syrup ein, der beim längeren Stehen körnige Krystalle von Traubenzucker absetzt.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkmehl auch durch ein Ferment, welches bei dem Keimen der Getreidearten sich bildet

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0305-4

und welches man Diastase genannt hat. Auch dieses bewirkt den Uebergang des Stärkmehls in Dextrin und Zucker. Auch der Speichel, sowie der Magensaft, löst das Stärkmehl auf, indem es dieselbe Verwandlung erleidet.

Das Stärkmehl erleidet durch Salpetersäure eine eigenthümliche Veränderung. In concentrirtem Zustand löst sie das Stärkmehl leicht auf, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches man Xyloïdin genannt hat. Die Formel dieses Stoffes ist wahrscheinlich $C_{12}H_9XO_{10}$, welcher hiernach Nitroamylum genannt werden könnte. Bei dem Erhitzen entzündet sich das Xyloïdin und verbrennt mit Lebhaftigkeit unter Hinterlassung von wenig Kohle. Verdünnte Salpetersäure verwandelt beim Kochen das Stärkmehl in Oxalsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Stärkmehl in eine gummiartige Masse verwandelt, welche eine gepaarte Schwefelsäure enthält. Bei der Behandlung mit Chlor oder Braunstein und Salzsäure liefert das Stärkmehl Chloral.

Stärkmehlartige Stoffe.

468. Es giebt einige dem Stärkmehl isomere und auch in den Eigenschaften ähnliche Stoffe, nämlich das Inulin, Lichenin und Paramylum.

Inulin, $C_{12}H_{10}O_{10}$. Es findet sich namentlich in der Wurzel vieler Pflanzen aus der Familie der *Compositae*, z. B. in *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, und besonders reichlich in den Knollen der Dahlien (Georginen). Man erhält es aus diesen Wurzeln leicht durch Auskochen mit Wasser, wobei es sich beim Erkalten der Lösung als ein weisses Pulver absetzt. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, beim Kochen löst es sich auf, ohne einen Kleister zu bilden. Es dreht die Polarisationsebene links, während das Amylum rechts dreht. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, leichter noch durch Säuren, wird es in Zucker verwandelt. Durch kochende Salpetersäure wird es in Oxalsäure übergeführt.

Lichenin, $C_{12}H_{10}O_{10}$, auch Moosstärke genannt, kommt in verschiedenen Flechten, namentlich in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica*) vor. Man gewinnt es daraus, indem man dieses zuerst mit Wasser, welches mit etwas kohlensaurem Natron versetzt ist, 24 Stunden stehen lässt, worauf man mit kochendem Wasser das Lichenin auszieht, welches bei dem Erkalten als eine farblose Gallerte sich ausscheidet. Beim Trocknen hinterbleibt das Lichenin als eine durchsichtige harte Masse. Es wird durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0306-0 DFG

Jod blau gefärbt. Durch verdünnte Säuren wird es beim Kochen in Zucker verwandelt.

Paramylum, $C_{12}H_{10}O_{10}$, wird nicht in Pflanzen, sondern in Infusorien (*Euglena viridis*) in kleinen weissen Körnern gefunden, welche in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich sind und in kochendem Wasser aufquellen, ohne einen Kleister zu bilden. Durch kochende Salzsäure wird es in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Gummi: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

469. Unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Gummi begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige Auflösung oder Mischung bilden, und durch Alkohol daraus niedergeschlagen werden. Man findet hierbei einen wesentlichen Unterschied, indem einige Gummiarten eine filtrirbare Lösung geben, während andere in Wasser nur aufquellen, ohne sich wirklich zu lösen. Erstere Körper nennt man Gummi im engeren Sinne, während die letzteren mit dem Namen Pflanzenschleim bezeichnet werden.

Das eigentliche Gummi, auch Arabin genannt, ist in dem Safte vieler Pflanzen gelöst, und wird von denselben häufig an der Rinde ausgeschieden, wo es eintrocknet. Besonders reichlich quillt es aus manchen Arten der Gattung Acacia aus; es wird gesammelt und als arabisches Gummi in den Handel gebracht.

Das Arabin bildet farblose oder gelbliche Massen, von glasartigem Glanz und muschligem Bruch. In kaltem Wasser löst es sich vollständig auf und trocknet zu einer gesprungenen, durchsichtigen Masse ein. Das Gummi besitzt einen faden Geschmack und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In einer mit Kupfervitriol versetzten Gummilösung entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein bläulicher Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt die Gummilösung einen weissen Niederschlag, eine Verbindung von Gummi mit Bleioxyd, $C_{12}H_{10}O_{10} + PbO$.

Eine Gummilösung dreht die Polarisationsebene links.

In Alkohol ist das Gummi unlöslich, und seine wässerige Lösung wird durch Zusatz von Alkohol vollständig gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es allmälig in gährungsfähigen Zucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird es in der Hitze in Schleimsäure verwandelt, welche sich als ein weisses Pulver niederschlägt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0307-6 DFG

Die Zusammensetzung des Gummis nach dem Trocknen bei 100° ist $C_{12}H_{11}O_{11}$; bei 130° verliert dasselbe 1 Aeq. Wasser.

Die Kirschbäume, Pflaumenbäume und andere Bäume scheiden häufig eine zähe Masse ab, welche an der Luft erhärtet und den Namen Kirschgummi erhält. Es ist ein Gemenge vieler Substanzen, besteht aber grossentheils aus Arabin.

Bassorin. In dem Tragantgummi, welches aus den im Oriente vorkommenden Astragalusarten als ein gummiartiger dicker Saft ausfliesst und erhärtet, ist als wesentlicher Bestandtheil ein im kalten und kochenden Wasser unlöslicher Stoff enthalten, welcher aber beim Kochen aufquillt und eine gallertartige Beschaffenheit annimmt. In Alkalien löst es sich leicht.

Pflanzenschleim. Derselbe ist sehr allgemein in den Pflanzen verbreitet und charakterisirt durch die Eigenschaft, in kaltem Wasser aufzuquellen, leichter noch in kochendem, um damit eine dicke Flüssigkeit darzustellen, so dass in Wasser unlösliche Stoffe sich mit solchem Gummiwasser fein vertheilen lassen, wie z. B. Fett, Harz u. s. w. In den Flohsamen (*Plantago psyllium*), Leinsamen, in den Knollen der Orchisarten u. s. w. kommt solcher Pflanzenschleim reichlich vor. Sie geben sämmtlich mit Salpetersäure Schleimsäure und werden durch Jod nicht blau gefärbt. Alle diese Stoffe besitzen eine mit dem Gummi übereinstimmende Zusammensetzung.

Dextrin: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

470. Das Stärkmehl geht, wie erwähnt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Diastase, indem es sich löst, zuerst in einen gummiartigen Stoff über, den man Dextrin genannt hat, weil er in besonders hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts zu drehen.

Das Dextrin wird auf verschiedene Weise im Grossen bereitet. Die älteste Methode besteht darin, das Stärkmehl für sich auf etwa 210° zu erhitzen, wobei es sich in Dextrin verwandelt, welches noch wie Stärkmehl pulverförmig erscheint, aber gelblich gefärbt ist. Man hat dasselbe Leiocome genannt.

Jetzt wendet man gewöhnlich ein anderes Verfahren an: Man befeuchtet das Stärkmehl mit Wasser, das man mit 2 Proc. Salpetersäure versetzt hat, lässt es hierauf an der Luft trocknen und erhitzt es bis 110°.

Das Dextrin ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol, und bleibt beim Verdampfen der Lösung als eine farblose durchsichtige Masse zurück. Da es durch Jod nicht gefärbt wird, so

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0308-2 DFG

lässt sich bei der Darstellung desselben aus Stärkmehl leicht der Punkt erkennen, wann alles Stärkmehl zersetzt ist, und von dem durch weitere Zersetzung schon gebildeten Zucker trennt man es durch Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol.

Mit Kupferoxydlösung und Kali erwärmt, scheidet es Kupferoxydul ab, und mit Salpetersäure gekocht, liefert es, wie die Zuckerarten, Oxalsäure und keine Schleimsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder Diastase wird es leicht in Traubenzucker übergeführt.

Da das Dextrin die Gummiarten in ihren meisten Anwendungen ersetzen und viel billiger dargestellt werden kann, so wird es jetzt in Fabriken in grosser Menge gewonnen.

Pflanzenfaser (Cellulose) $C_{12}H_{10}O_{10}$.

471. Bei der Betrachtung aller Pflanzentheile unter dem Mikroskop findet man sie aus verschieden geformten Zellen zusammengesetzt, welche im Innern theils mit flüssigen, theils mit festen Körpern (z. B. Stärkmehl) angefüllt sind. Die Wand dieser Zellen besteht bei allen Pflanzen aus dem nämlichen Stoff, der daher den Namen Cellulose erhalten hat.

In einigen, niederen Ordnungen angehörigen Thieren, z. B. den Ascidien, hat man gleichfalls vollständige Gewebe von Cellulose gefunden.

Die reine Cellulose ist durchscheinend, farblos, in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte, als in der Wärme unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien verändern anfangs die Cellulose nicht, lösen sie aber mit der Zeit beim Kochen auf. In concentrirter Schwefelsäure quillt sie anfangs auf, löst sich hierauf vollständig, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, welche wie das Stärkmehl durch Jod blau gefärbt werden. Man hat diesen Körper deshalb Amyloïd genannt. Befeuchtet man daher Pflanzenzellen mit Jodlösung, und setzt hierauf concentrirte Schwefelsäure zu, so färben sie sich blau.

Die unveränderte Cellulose wird durch Jod nicht blau gefärbt. Man gewinnt die Pflanzenfaser aus den Pflanzen, indem man die damit vermengten Stoffe auflöst; die möglichst fein zertheilten Pflanzen werden zuerst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt behandelt, bis alle anderen Stoffe entfernt sind. Das feine Filtrirpapier ist möglichst reine Cellulose.

Durch Kochen mit Schwefelsäure wird die Cellulose in Zucker verwandelt, durch schmelzendes Kalihydrat in Oxalsäure. Sal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0309-0 DFG

petersäure verwandelt beim Kochen die Cellulose in Oxalsäure. Eine merkwürdige Verwandlung erleidet die Pflanzenfaser durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Ohne sich darin zu lösen oder ihre Form zu ändern, verwandelt sie sich hierbei in eine Nitroverbindung, das sogenannte Pyroxylin oder die Schiessbaumwolle. Man taucht gereinigte Baumwolle in eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salpetersäure (oder auch Salpeter) und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, lässt sie einige Minuten darin und wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie damit aus und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Aether (namentlich wenn es durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme dargestellt wurde) oder in Essigäther auf, und bleibt beim Verdunsten der Lösung als zusammenhängende durchsichtige Haut zurück. Man wendet die Lösung in Aether, welche man Collodium nennt, zur Darstellung des sogenannten elektrischen Papiers, sowie auch als ein Mittel an, um einen luftdichten Ueberzug zu erhalten (Pflaster).

Das Pyroxylin verbrennt bei der Berührung mit einem glühenden Körper plötzlich unter Verpuffung, ohne Kohle zu hinterlassen. Man wendet es daher als Ersatzmittel des Schiesspulvers an. Man braucht, um dieselbe Wirkung auszuüben, viermal so viel Pulver als Pyroxylin; auch zeigt dasselbe den Vortheil, vollständig zu verbrennen und keinen Rückstand in dem Gewehr zu lassen; es verbrennt aber so rasch, dass es oft das Gewehr zerschmettert oder wenigstens sehr angreift. Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist $C_{12}H_7X_3O_{10}$ und es entsteht nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 3\,(HO.NO_5) = C_{12}H_7N_3O_{22} + 6\,HO.$$

Das Wasser, welches hierbei austritt, verdünnt die Schwefelsäure, so dass die Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure bald unwirksam wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0310-1 DFG

VII. Pectinstoffe.

472. Fast in allen Pflanzen, besonders reichlich aber in den unreifen fleischigen Früchten und in den rübenartigen Wurzeln, kommt ein Stoff vor, Pectose genannt, der für sich in Wasser ganz unlöslich ist, durch ein in den Früchten enthaltenes Ferment aber in Lösung übergeht und zu einer Reihe von Producten Veranlassung giebt, welche man im Allgemeinen Pectinstoffe nennt, weil sie die Fähigkeit besitzen, mit Wasser eine Gallerte zu bilden. Die Pectinstoffe sind farblos, unkrystallisirbar, unlöslich in Weingeist und nicht fähig, sich in Zucker zu verwandeln. In Wasser sind sie theils löslich, theils unlöslich; sie wirken nicht auf das polarisirte Licht.

Die Pectose, deren Existenz man nur erschliesst, ohne sie je für sich dargestellt zu haben, ist immer mit Cellulose gemengt, von der sie aber dadurch getrennt werden kann, dass man das Gemenge mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt, wodurch die Pectose in das in Wasser lösliche Pectin verwandelt wird.

Pectin. Das Pectin kommt in den reifen Früchten fertig gebildet vor und lässt sich aus dem Saft von reifen Birnen darstellen, indem man den Kalk mittelst Oxalsäure und die eiweissartigen Stoffe mittelst Gerbsäure ausfällt, worauf man das Pectin durch Alkohol aus der Lösung niederschlägt. Auch aus den Rüben kann man das Pectin durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und hierauf durch Fällen mit Weingeist erhalten.

Das Pectin fällt auf Zusatz von Alkohol aus concentrirten Lösungen in langen Fäden, aus verdünnten als eine Gallerte nieder. Es reagirt neutral und giebt mit Bleizuckerlösung keinen Niederschlag, wird aber durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Durch Kochen verändert sich das Pectin in seiner wässerigen Lösung in Parapectin, wobei diese ihre gummiartige Beschaffenheit verliert und zugleich die Fähigkeit erhält, durch Bleizucker gefällt zu werden. Auf Zusatz von Alkohol schlägt sich ein farbloser Stoff nieder, welchen man Parapectin genannt hat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0311-7

Kocht man das Parapectin mit verdünnten Säuren, so verwandelt es sich in Metapectin, das die Lackmustinctur röthet, in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Es fällt Chlorbarium, wodurch es von den beiden vorhergehenden Pectinstoffen verschieden ist. Das Metapectin findet sich in den überreifen Früchten.

Pectin, Parapectin und Metapectin besitzen gleiche Zusammensetzung, welche man durch die Formel $C_{64} H_{48} O_{64}$ darstellt. Metapectin und Parapectin verlieren aber bei 140° 2 Aeq. Wasser.

Pectosinsäure. Das in den Früchten und Rüben enthaltene Ferment, welches man aus dem Safte der Möhren mit Alkohol ausfällen kann und Pectase genannt hat, besitzt die Eigenschaft, das Pectin in Pectosinsäure zu verwandeln, welche gallertartig und in Wasser kaum löslich ist. Pectosinsäure entsteht auch, wenn verdünnte Lösungen der Alkalien in der Kälte auf Pectin einwirken.

Pectinsäure. Die Verwandlung des Pectins durch die Pectase oder durch Alkalien bleibt nicht bei der Bildung von Pectosinsäure stehen. Bei längerer Einwirkung der Pectase oder durch überschüssige Alkalien verwandelt sich die anfangs gebildete Pectosinsäure schnell in Pectinsäure, welche man aus der alkalischen Lösung durch Säuren ausfällen kann. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, kaum löslich in kochendem Wasser. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird sie in Parapectinsäure verwandelt, welche sich auflöst. Die Pectinsäure löst sich ausser in den Alkalien auch in Wasser auf, wenn dieses eine kleine Menge Citronensäure, Aepfelsäure oder oxalsaure Alkalisalze enthält. Mit den Erdalkalien bildet die Pectinsäure in Wasser unlösliche Salze.

Metapectinsäure. Diese Säure, welche das Endproduct bei der Zersetzung der Pectinstoffe darstellt, entsteht bei Einwirkung starker Säuren oder überschüssiger Alkalien auf die vorhergehenden Stoffe. Sie ist in Wasser löslich und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung fällt sie Kupferoxydul, die einzige Eigenschaft, die sie mit dem Zucker gemein hat.

Die Formeln dieser Säuren werden angenommen zu:

Pectosinsäure . . .	$C_{32} H_{20} O_{28} + 3 HO$,
Pectinsäure	$C_{32} H_{20} O_{28} + 2 HO$,
Parapectinsäure . .	$C_{24} H_{15} O_{21} + 2 HO$,
Metapectinsäure . .	$C_8 H_5 O_7 + 2 HO$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0312-3 DFG

VIII. Mit Zucker gepaarte Stoffe (Glucoside).

473. Diese in den Pflanzen sehr verbreiteten, bis jetzt noch nicht künstlich dargestellten Stoffe sind charakterisirt durch die Eigenschaft, bei der Behandlung mit Säuren, oder auch Alkalien, ja oft schon durch die schwächsten Einwirkungen in Zucker (Glucose) und einen zweiten Stoff sich zu spalten, wobei die Elemente des Wassers aufgenommen werden. Die neben Zucker (Glucose) bei der Zersetzung der Glucoside auftretenden Stoffe sind sehr verschiedenartig, gewöhnlich sind es schwache Säuren, zuweilen indifferente Stoffe, niemals Basen. In Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit sind viele von ihnen lange nicht bemerkt worden, und man hat bei der Untersuchung der Pflanzen nur die daraus entstehenden Producte gefunden.

Gerbstoffe oder Gerbsäuren.

474. In sehr vielen Pflanzen findet sich ein Stoff, welcher sauer reagirt, zusammenziehend schmeckt und beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen eine schwarze oder grüne Färbung bewirkt. Derselbe wird durch Leim gefällt und von der thierischen Haut aufgenommen, welche dadurch in Leder übergeht. Man hat diesen Stoff früher Gerbstoff genannt und denselben aus verschiedenen Pflanzen dargestellt als identisch betrachtet, während man jetzt viele verschiedene Gerbstoffe unterscheidet und sie nach den Pflanzen, in welchen sie besonders charakterisirt sind, benennt. Obgleich bis jetzt nur in einzelnen Gerbsäuren, der Eichengerbsäure namentlich, die Gegenwart von Zucker (oder vielmehr ein Stoff, der durch Aufnahme von Wasser in Zucker übergeht) nachgewiesen ist, so lässt sich doch bei der Uebereinstimmung in den übrigen chemischen Eigenschaften mit Sicherheit auch für die übrigen Gerbstoffe eine entsprechende Zusammensetzung annehmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0313-8
DFG

Eichengerbsäure: $C_{40}H_{18}O_{26}$ oder $C_{18}H_8O_{12}$.

475. Diese Gerbsäure findet sich besonders reichlich in den Galläpfeln (bekanntlich Auswüchse aus den Zweigen von *Quercus infectoria*, verursacht durch das Eierlegen der Gallwespen). Dieselbe Säure findet sich auch im Sumach (*Rhus coriaria*), sowie in den chinesischen Galläpfeln. Man stellt sie am leichtesten aus den Galläpfeln dar, indem man diese gepulvert in einen Scheidetrichter *A* (Fig. 33) bringt, dessen Spitze durch Baumwolle lose verschlossen ist, und den man in eine Flasche *B* mit eingeriebenem Halse steckt. Man giesst auf die Galläpfel gewöhnlichen wasserhaltigen Aether, welcher allmälig durchsickert und sich in der Flasche *B* ansammelt. In dieser theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere dünnflüssige ist Aether, welcher wenig Gerbsäure aber einige andere Stoffe gelöst enthält; die untere syrupdicke Schicht, von schwach brauner Farbe, ist eine concentrirte wässerige Lösung von ätherhaltiger Gerbsäure. Man verdunstet aus letzterer Schicht den Aether und trocknet die hinterbleibende Gerbsäure im leeren Raum über Schwefelsäure. Statt des wasserhaltigen Aethers kann man zum Ausziehen der Galläpfel auch eine Mischung von Aether und Alkohol anwenden, durch dessen Verdunsten man die Gerbsäure, obgleich weniger rein, erhält.

Fig. 33.

Die Gerbsäure ist eine farblose unkrystallinische glänzende Masse, welche keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden, nicht bitteren Geschmack besitzt. Gewöhnlich ist sie schwachgelb gefärbt, weil sie sich beim Abdampfen ihrer Lösung verändert. In Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Alkohol und in wasserfreiem Aether. Auf Zusatz von wenig Wasser theilt sich die ätherische Lösung in drei Schichten; die obere ist Aether, welcher wenig Gerbsäure enthält, die mittlere eine concentrirte Auflösung von Gerbsäure in Aether und die untere eine wässerige Lösung der Gerbsäure. Durch manche Salze, wie Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w., wird die Gerbsäure aus der wässerigen Lösung gefällt; mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen schwarzblauen Niederschlag, weiss dagegen fällt sie Brechweinstein, fast alle Pflanzenalkalien, Stärkmehl, Eiweiss, Leim. Am vollständig-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0314-4 DFG

sten wird die Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung entfernt, wenn man ein Stück Haut oder Blase hineinlegt, welche die Gerbsäure vollständig aufnimmt.

Die Gerbsäure vereinigt sich mit den Basen in sehr wechselnden Verhältnissen, zu theils löslichen, meistens aber unlöslichen Salzen, welche an der Luft sehr bald sich färben und zersetzen, besonders bei Ueberschuss von Basis.

Die Gerbsäure vereinigt sich auch mit den Säuren zu in Wasser löslichen, in verdünnten Säuren aber unlöslichen Verbindungen. Versetzt man eine Lösung der Gerbsäure z. B. mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln wieder auf, bis ein Ueberschuss von Säure hinzugekommen ist, worauf sich die Verbindung von Gerbsäure mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure vollständig niederschlägt.

Die Gerbsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, in Zucker und Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$.

Man kann diese Verwandlung auf zwei verschiedene Weisen erklären, je nachdem man für die Gerbsäure die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ oder $C_{40}H_{18}O_{26}$ annimmt, nämlich:

1) $3\,(C_{18}H_8O_{12}) + 6\,HO = 3\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}$.

2) $C_{40}H_{18}O_{26} + 6\,HO = 2\,(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}$.

Dieselbe Veränderung erleidet die Gerbsäure auch beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung, wobei indessen der Zucker selbst eine weitere Zersetzung erleidet. In den Galläpfeln findet sich ein Ferment, welches dieselbe Zerlegung der Gerbsäure bewirkt, später aber eine Alkoholgährung des Zuckers veranlasst.

Die auf gewöhnliche Weise dargestellte Gerbsäure enthält noch genug von diesem Ferment beigemengt, um in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung zu erleiden; doch erfolgt sie weit rascher auf Zusatz von Galläpfelpulver. Wenn hierbei gleichzeitig die Luft Zutritt hat, so verwandelt sich ein Theil der Gallussäure in Ellagsäure, $C_{14}H_2O_7$:

$$C_{14}H_6O_{10} + O = C_{14}H_2O_7 + 4\,HO.$$

Beim Erhitzen giebt die Gerbsäure unter Hinterlassung eines verkohlten Rückstandes ein Sublimat von Pyrogallussäure. Durch dieses Verhalten lässt sich die Eichengerbsäure von anderen Gerbsäuren unterscheiden.

476. Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10} + 2\,HO$. Diese Säure lässt sich am leichtesten mittelst des Gährungsprocesses aus der Gerbsäure gewinnen, indem man angefeuchtete gepulverte Galläpfel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0315-0 DFG

bei einer Temperatur von 20—30° bei abgehaltener Luft stehen lässt. Die Gallussäure ist aber auch schon fertig gebildet im Pflanzenreich enthalten, in sehr geringer Menge in den Galläpfeln, in grösserer aber in anderen Pflanzen, z. B. in den Mangokörnern, Divi-Divi u. s. w. Man behandelt diese Stoffe mit kochendem Wasser, worauf beim Erkalten die Gallussäure auskrystallisirt, die man noch durch Kochen mit Thierkohle von Farbe befreit.

Die Gallussäure krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln. Sie ist in 3 Thln. kochendem, aber erst in 100 Thln. kaltem Wasser löslich, löst sich leicht in Alkohol, sowie auch in Aether. Die Lösungen schmecken schwach säuerlich und zusammenziehend. Sie fällt nicht die Leimlösung, giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief blaue Färbung.

Mit den Basen bildet die Gallussäure sehr verschiedenartige Salze, in welchen meistens auf 14 Aeq. Kohlenstoff 1 oder 2 Aeq. Metalloxyde vorhanden sind. In einem Bleisalz dagegen sind auf dieselbe Menge 4 Aeq. Bleioxyd enthalten. Bei überschüssiger Basis ziehen diese Salze schnell aus der Luft Sauerstoff an und färben sich braun oder schwarz. Aus Gold- und Silberlösung fällt Gallussäure die Metalle regulinisch. Dies begründet die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure beim Erwärmen gelöst, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich Rothgallussäure, $C_{14}H_4O_8$, in rothbraunen krystallinischen Körnern nieder. Erhitzt man trockne Gallussäure im Oelbad auf 210—215°, so zersetzt sie sich vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in Kohlensäure und Brenzgallussäure, $C_{12}H_6O_6$, welche letztere in schneeweissen Krystallen sublimirt:

$$C_{14}H_6O_{10} = 2\,CO_2 + C_{12}H_6O_6.$$

Die Brenzgallussäure schmeckt bitter und röthet nicht Lackmus; sie schmilzt bei 115° und siedet bei 210°. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, leichter noch in Alkohol und in Aether. Mit Alkalien zusammengebracht, zieht sie mit grösster Leichtigkeit Sauerstoff an und färbt sich braun oder schwarz, weshalb man sie zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen anwendet. Sie reducirt die edlen Metalle leicht aus ihren Auflösungen und färbt Eisenoxydullösung schwarzblau.

Wird die Gallussäure rasch auf 240—250° erhitzt, so entweicht gleichzeitig Wasser und Kohlensäure und in der Retorte bleibt eine braune Masse zurück, welche man Gallhuminsäure, $C_{12}H_4O_4$, genannt hat:

$$C_{14}H_6O_{10} = C_{12}H_4O_4 + 2\,HO + 2\,CO_2.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0316-6 DFG

Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in Alkalien auf.

Ellagsäure, $C_{14}H_3O_8 + 2\,HO$. Lässt man einen Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, so bildet sich neben Gallussäure Ellagsäure, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt, worin die Gallussäure sich löst, während die Ellagsäure ungelöst zurückbleibt. Man zieht letztere mit verdünnter Kalilauge aus und schlägt sie aus der Lösung mit Salzsäure nieder. Die Ellagsäure findet sich aber auch fertig gebildet in der Natur, nämlich in gewissen Bezoaren, den Darmconcretionen mancher pflanzenfressenden Thiere, besonders der wilden Ziege in Persien. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Sie reagirt sauer und löst sich in Alkalien, sowie auch in kohlensauren Alkalien auf. Die krystallisirte Säure enthält 2 Aeq. Krystallwasser, welche sie bei 100° verliert. Beim Erhitzen wird sie verkohlt.

Chinagerbsäure.

477. In den Chinarinden findet sich eine eigenthümliche Gerbsäure, welche man durch Ausziehen mit Wasser, das 1—2 Procente Schwefelsäure enthält, in Lösung überführt und mit Magnesiahydrat zugleich mit den Chinabasen fällt. Man trennt beide von einander durch Auflösen in Essigsäure und Fällen mit Bleiessig, wobei chinagerbsaures Bleioxyd sich niederschlägt, das durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Chinagerbsäure wird durch Abdampfen der Lösung als eine hellgelbe harte Masse erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und schmeckt rein zusammenziehend. Sie verhält sich der Gerbsäure sehr ähnlich, liefert aber bei ihren Zersetzungen keine Gallussäure, sondern an Stelle derselben Chinaroth neben Zucker.

Letzteres ist schon in der Rinde (wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theils der Gerbsäure) enthalten und lässt sich leicht aus der mit Wasser ausgekochten Rinde mit Ammoniak ausziehen und durch Chlorcalcium fällen. Die Zusammensetzung derselben ist unbekannt.

Catechugerbsäure: $C_{18}H_6O_6$ oder $C_{54}H_{24}O_{24}$.

478. Das eingedampfte Extract der *Mimosa Catechu* kommt aus Ostindien unter dem Namen Catechu in schwarzbraunen Stücken. Es enthält eine eigenthümliche Gerbsäure, die man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0317-2 DFG

mit Wasser ausziehen und durch Schwefelsäure niederschlagen kann. Die Verbindung von Schwefelsäure mit Catechugerbsäure, welche niedergefallen ist, wird in kochendem Wasser gelöst und durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd von Schwefelsäure befreit, worauf die filtrirte Flüssigkeit beim Eindampfen die Catechugerbsäure als durchsichtige Masse hinterlässt. Man kann dieselbe Säure auch durch Ausziehen von Catechu mit Aether gewinnen.

Die Catechugerbsäure verhält sich der Eichengerbsäure ähnlich, giebt aber mit Eisensalzen keinen schwarzen, sondern einen schmutziggrünen Niederschlag. Auch fällt sie die Brechweinsteinlösung nicht. Sie verbindet sich mit den Basen zu meist unkrystallisirten Salzen und geht mit den Säuren Verbindungen ein, welche aus ihrer wässerigen Lösung durch einen grossen Ueberschuss von Säuren gefällt werden.

Durch Fermente erleidet die Catechugerbsäure eine ähnliche Zersetzung wie die Eichengerbsäure, und liefert dabei Catechusäure, vermuthlich neben Zucker, den man indessen noch nicht nachgewiesen hat. Diese Säure lässt sich am leichtesten aus dem Catechu darstellen, worin sie schon zum Theil fertig gebildet enthalten ist. Man behandelt dasselbe mit kaltem Wasser und zieht aus dem Rückstande die Catechusäure durch kochendes Wasser aus; beim Erkalten scheidet sich die Catechusäure in Krystallen ab, die durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt werden.

Die Catechusäure, $C_{14}H_6O_6 + HO$, bildet feine weisse Nadeln, die geruchlos und fast geschmacklos sind, aber schwach sauer reagiren. Sie ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, sehr wenig in kaltem Wasser. Sie schmilzt bei 217° unter Verlust von 1 Aeq. Wasser und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwickelung von Kohlenoxyd in Brenzcatechusäure (Brenzcatechin), $C_{12}H_6O_4$, welche in farblosen glänzenden Blättern, ähnlich wie Benzoësäure, sublimirt. Diese reagirt nicht sauer und schmilzt bei 126°. Durch Alkalien und Sauerstoff wird die Brenzcatechusäure, wie die Catechusäure, schnell gelb, zuletzt schwarz. Eisenoxydsalze werden durch sie intensiv grün gefärbt. Von der Verwandlung der Catechugerbsäure in Catechusäure kann man sich in folgender Weise Rechenschaft geben: $3(C_{18}H_6O_8) + 6HO = 3(C_{14}H_6O_6) + C_{12}H_{12}O_{12}$ (Zucker). Die Entstehung der Brenzcatechusäure aus der Catechusäure lässt sich durch die Gleichung $C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_4 + 2CO$ darstellen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0318-8 DFG

Kinogerbsäure.

479. Kinogummi nennt man ein eingedampftes Extract, welches in braunen trocknen Massen im Handel vorkommt und von verschiedenen Pflanzen gewonnen wird. Das afrikanische Kino kommt von *Pterocarpus erinaceus*, das amerikanische von *Coccoloba uvifera*. In Wasser löst es sich grösstentheils auf und durch Zusatz von Schwefelsäure fällt schwefelsaure Kinogerbsäure, welche durch kohlensauren Baryt zersetzt, beim Eindampfen die Kinogerbsäure als eine rothe durchsichtige gesprungene Masse hinterlässt, die schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich ist, von Aether aber nicht gelöst wird. Sie erleidet ähnliche Veränderungen wie die vorhergehenden Gerbsäuren, und verwandelt sich mit Fermenten in Kinoroth. Eisenoxydsalze werden durch sie schwarzgrün gefärbt.

Moringerbsäure: $C_{18} H_8 O_{10}$ oder $C_{54} H_{24} O_{30}$.

480. Im Gelbholze (*Morus tinctoria*) ist eine eigenthümliche gelbgefärbte Säure enthalten, die man nach dem Auskochen der inneren Theile des Holzes mit Wasser bei dem Erkalten der Lösung in Krystallen ausgeschieden erhält. Sie kommt in vielen Beziehungen mit den Gerbstoffen überein, obwohl es nicht erwiesen ist, ob sie gleichfalls zu den gepaarten Zuckerverbindungen gehört.

Die Moringerbsäure ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver von süsslich zusammenziehendem Geschmack; in Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Eisenoxydullösung giebt sie einen grünschwarzen Niederschlag. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und liefert ein flüchtiges Product, Brenzmorinsäure, das in Wasser und Alkohol leicht, schwer in Aether löslich ist, bei 100° schmilzt und bei 240° siedet. Die Lösungen der Brenzmorinsäure reduciren leicht die Salze der edlen Metalle und geben mit Eisenoxydlösung dunkelgrüne Färbung, in Kalkmilch aber eine erst grüne, dann braune Färbung. Die Brenzmorinsäure ist mit der Brenzcatechusäure isomer, vielleicht identisch.

Das Gelbholz enthält noch einen anderen Stoff, den man Morinsäure oder Morin, $C_{14} H_6 O_8$, genannt hat, und der wahrscheinlich zu der Moringerbsäure in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie die Gallussäure zur Eichengerbsäure. Die Morinsäure erhält man, in Verbindung mit Kalk, aus dem Holz durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Auflösen des beim Erkalten niederfallenden Bodensatzes in kochendem Alkohol, und Fällen mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0319-6 DFG

Wasser, wobei sich morinsaurer Kalk in schwefelgelben Krystallen abscheidet, den man durch Oxalsäure zersetzt. Die Morinsäure wird in Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Sie ist ein weisses krystallinisches Pulver, das in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Eisenoxydulsalze fällt sie olivengrün, die edlen Metalle reducirt sie aus ihren Salzen. Bei dem Erhitzen liefert sie Brenzmorinsäure, wodurch ihr Zusammenhang mit der Moringerbsäure hervortritt.

Nach den hier angenommenen Formeln erklärt sich die Entstehung der Morinsäure aus der Moringerbsäure auf eine der Bildung der Catechusäure entsprechende Weise, wobei angenommen ist, dass Zucker gebildet wird.

$$\underbrace{3\,(C_{18}\,H_6\,O_{10})}_{\text{Moringerbsäure}} + 6\,H\,O = \underbrace{3\,(C_{14}\,H_6\,O_8)}_{\text{Morinsäure}} + \underbrace{C_{12}\,H_{12}\,O_{12}}_{\text{Zucker}}.$$

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,O_8}_{\text{Morinsäure}} = \underbrace{C_{12}\,H_6\,O_4}_{\text{Brenzmorinsäure}} + 2\,C\,O_2.$$

Wie man sieht, entsprechen diese Gleichungen den für die Verwandlungen der Eichengerbsäure und der Catechusäure angenommenen.

Kaffeegerbsäure.

481. In den Kaffeebohnen, sowie in dem Paraguaythee, findet sich eine eigene Gerbsäure an Caffeïn gebunden, die man am leichtesten aus den Kaffeebohnen darstellt. Man kocht sie mit Weingeist aus, fällt die mit Wasser verdünnte Lösung mit Bleizucker und scheidet aus dem niederfallenden kaffeegerbsauren Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff die Säure ab. Beim Verdampfen hinterbleibt sie als eine gummiartige, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe. Eisenoxydsalze werden durch sie grün gefärbt. Bei Gegenwart von Ammoniak zieht sie an der Luft rasch Sauerstoff an und geht in eine grüne Substanz über, welche man Viridinsäure genannt hat. In demselben Verhältnisse, wie die Gallussäure zu der Eichengerbsäure, steht die Kaffeesäure zu der Kaffeegerbsäure. Die Kaffeesäure ist in dem Kaffee fertig gebildet enthalten, und wird aus den mit Alkohol ausgekochten Kaffeebohnen durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit basisch essigsaurem Bleioxyd abgeschieden. Durch Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhält man eine unkrystallisirbare extractartige Masse.

Der Zusammenhang zwischen Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0320-7 DFG

ist noch nicht nachgewiesen, sowie überhaupt die Formeln dieser Stoffe noch problematisch sind. Gewöhnlich schreibt man die Formel der Kaffeegerbsäure: $C_{14} H_8 O_7$.

Weitere Glucoside.

Salicin: $C_{26} H_{18} O_{14}$.

482. Es findet sich in den bitterschmeckenden Weidenrinden, im Biebergeil und in manchen Pappelrinden. Kocht man Weidenrinde mit Wasser aus, engt die Lösung unter Zusatz von Bleioxydhydrat ein und schlägt endlich das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff nieder, so krystallisirt aus der syrupdicken Flüssigkeit das Salicin in farblosen bitterschmeckenden Krystallen, die in kochendem Wasser äusserst leicht, schwierig in kaltem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich in Aether. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab; beim Erhitzen schmilzt es bei 120° und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Salicin liefert durch die Einwirkung verschiedener Agentien eine Reihe von Producten, die wir kurz betrachten wollen.

In Berührung mit dem aus süssen Mandeln darstellbaren Ferment, Synaptase oder Emulsin genannt, zerfällt es in Saligenin, $C_{14} H_8 O_4$, und Traubenzucker (Glucose):

$$C_{26} H_{18} O_{14} + 2 H O = C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

1 Thl. Emulsin ist hinreichend, um 20 Thle. Salicin in dieser Weise bei 20—30° nach 10—12 Stunden zu zersetzen. Das Saligenin, welches man in dem Salicin mit Zucker gepaart annehmen kann, wird durch Schütteln mit Aether von der Zuckerlösung getrennt und durch Verdunsten des Aethers in glänzenden rhombischen Krystallblättern gewonnen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht aber in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Alle Producte, welche bei der Zersetzung des Salicins auftreten, lassen sich theils von der Verwandlung des Saligenins, theils von der des Zuckers ableiten.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Saligenin beim Erwärmen in Saliretin, $C_{14} H_6 O_2$, verwandelt, welches als harzartige unlösliche Masse sich abscheidet. Unter denselben Umständen liefert das Salicin gleichfalls Saliretin und Glucose. Durch Behand-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0321-2 DFG

lung mit Chromsäure wird das Saligenin in salicylige Säure übergeführt:

$$C_{14} H_8 O_4 + 2 O = C_{14} H_6 O_4 + 2 H O.$$

Dieselbe Umwandlung erleidet das Salicin, nur wird dabei gleichzeitig der Zucker in Ameisensäure verwandelt.

Durch verdünnte Salpetersäure erleidet das Salicin eine eigenthümliche Veränderung, indem das Saligenin, ohne aus der Verbindung mit Zucker zu treten, in salicylige Säure übergeführt wird. Schüttelt man 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht, so löst es sich in der Kälte allmälig auf, und nach einigen Tagen scheiden sich kleine weisse Nadeln von Helicin, $C_{26} H_{16} O_{14} + 2 H O$, ab. Das Helicin ist in warmem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Bei 100° verliert es 2 Aeq. Krystallwasser und schmilzt bei 175°. Durch Säuren oder Alkalien, besonders leicht aber auch durch Emulsin oder Bierhefe, zersetzt es sich in salicylige Säure und in Glucose:

$$C_{26} H_{16} O_{14} + 2 H O = C_{14} H_6 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Durch Behandlung mit wässerigem Chlor wird das Helicin in Chlorhelicin, $C_{26} H_{15} Cl O_{14} + 4 H O$, verwandelt, welches, durch Emulsin zerlegt, neben Zucker chlorsalicylige Säure, $C_{14} H_5 Cl O_4$, liefert.

Das Salicin liefert, mit Salpetersäure von verschiedener Stärke behandelt, verschiedenartige Producte. Mit starker Salpetersäure erhält man in der Kälte Nitrosalicylsäure, $C_{14} H_5 X O_6$ beim Kochen aber Pikrinsäure, $C_{12} H_3 X_3 O_2$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure neben Oxalsäure.

Populin: $C_{40} H_{22} O_{16} + 4 H O$.

483. In der Rinde und in den Blättern der Espe (*Populus tremula*) kommt ein farbloser krystallinischer Stoff neben Salicin vor, den man wie das Salicin gewinnt und von letzterem durch Ausfällen mittelst kohlensaurem Kali trennt. Das so dargestellte Populin besitzt einen süssen Geschmack, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol, sowie auch in Säuren, woraus es durch Alkalien gefällt wird. Das Populin wird durch Kochen mit Barytwasser in Salicin und Benzoësäure zerlegt:

$$C_{40} H_{22} O_{16} + 2 H O = C_{14} H_6 O_4 + C_{26} H_{18} O_{14}.$$

Mit Salpetersäure liefert es unter Austritt von 2 Aeq. Wasserstoff, Benzohelicin, $C_{40} H_{20} O_{16}$, das in kurzen Prismen krystallisirt und dem Helicin sich ähnlich verhält. Man kann hier-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0322-8 DFG

nach das Populin als eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, Saligenin und Zucker ansehen:

$$C_{40} H_{22} O_{16} + 4 H O = C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Das Benzohelicin ist in ähnlicher Weise eine gepaarte Verbindung von Benzoësäure, salicyliger Säure und Zucker:

$$\underbrace{C_{40} H_{20} O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4 H O = \underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14} H_6 O_4}_{\text{salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Zucker}}.$$

Phloridzin: $C_{42} H_{24} O_{20} + 4 H O$.

484. Das Phloridzin findet sich in der Wurzelrinde von Aepfel-, Birn- und anderen Obstbäumen, und wird durch Auskochen mit Weingeist ausgezogen und durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Zur Reinigung löst man es in warmem Wasser auf, fällt durch basisch essigsaures Bleioxyd beigemengte Stoffe und scheidet aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das gelöste Bleioxyd aus, worauf beim Eindampfen das Phloridzin in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist in Alkohol, Aether und kochendem Wasser sehr leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser. Es schmeckt anfangs bitter, dann adstringirend. Bei dem Erhitzen verliert es 4 Aeq. Krystallwasser und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es vereinigt sich mit den Basen und geht mit Silberoxyd und Bleioxyd lösliche Verbindungen ein.

Das Phloridzin ist gleichfalls eine gepaarte Zuckerverbindung, indem es bei dem Kochen mit verdünnten Säuren in Phloretin und Glucose zerfällt:

$$C_{42} H_{24} O_{20} + 2 H O = C_{30} H_{14} O_{10} + C_{12} H_{12} O_{12}.$$

Das Phloretin, $C_{30} H_{14} O_{10}$, scheidet sich beim Erkalten in weissen krystallinischen Blättchen aus, die in Wasser und Aether wenig, in Weingeist dagegen leicht löslich sind.

Durch die Einwirkung des Sauerstoffs erleidet eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Phloridzin eine merkwürdige Veränderung. Die anfangs farblose Lösung nimmt eine intensiv violette Purpurfarbe an, welche von der Bildung von Phloridzeïn, $C_{42} H_{30} N_2 O_{26}$, herrührt:

$$C_{42} H_{24} O_{20} + 2 N H_3 + 6 O = C_{42} H_{30} N_2 O_{26}.$$

Das Phloridzeïn löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe auf, die durch Säuren roth gefärbt wird. Durch Reductionsmittel lässt sich das Phloridzeïn entfärben, es färbt sich aber bei Zutritt von Sauerstoff sogleich wieder roth. Die hierbei vorgehende Veränderung werden wir bei dem Indigo näher kennen lernen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0323-4 DFG

Amygdalin: $C_{40} H_{27} N O_{22} + 6 H O$.

485. In den Kernen vieler Pflanzen der *Drupaceae*, wie z. B. in Aprikosen, Kirschen und namentlich den bitteren Mandeln (nicht in den süssen), ferner in den Blättern und jungen Trieben, sowie auch der Rinde vieler Pflanzen derselben Familie (z. B. Kirschlorbeer, Traubenkirsche u. s. w.) kommt das Amygdalin in grösserer oder geringerer Menge vor. Man gewinnt es aus den durch Auspressen von Oel befreiten bitteren Mandeln durch Auskochen mit Alkohol, Eindampfen und Fällen der concentrirten Lösung durch Zusatz von Aether.

Das Amygdalin bildet glänzend weisse Krystallschuppen, ist geruchlos, von schwach bitterem Geschmack und löst sich leicht in Wasser und kochendem Weingeist, nicht in Aether auf. Es enthält 6 Aeq Krystallwasser, die es leicht verliert. In Berührung mit dem, sowohl in den süssen, als auch in den bitteren Mandeln enthaltenen Ferment, Synaptase oder Emulsin, zerfällt es bei mittlerer Temperatur schnell unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:

$$C_{40} H_{27} N O_{22} + 4 H O = 2 (C_{12} H_{12} O_{12}) + C_{14} H_6 O_2 + C_2 N H.$$

In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung, so dass das Amygdalin unzersetzt bleibt. Es folgt hieraus das Verfahren, welches man bei einer vortheilhaften Darstellung von Bittermandelöl aus bitteren Mandeln einzuhalten hat. Man muss die zerstossenen Mandeln zuerst mit kaltem Wasser zusammenbringen und hierauf langsam zum Sieden erwärmen.

Beim Kochen des Amygdalins mit Alkalien entweicht der Stickstoff in Form von Ammoniak, und es entsteht Amygdalinsäure, $C_{40} H_{26} O_{24}$, welche als eine gummiartige sauerschmeckende Substanz gewonnen wird. Die Amygdalinsäure lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Zucker mit Mandelsäure, $C_{16} H_8 O_6$, betrachten. Die Mandelsäure kann man aus Amygdalin oder aus einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure durch Kochen mit Salzsäure darstellen, wobei in ersterem Falle der Zucker abgeschieden, und in letzterem Falle die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird, welche erstere mit dem Bittermandelöl in Verbindung tritt: $C_{14} H_6 O_2 + C_2 N H + 4 H O = C_{16} H_8 O_6 + N H_3$. Aus der eingedampften Masse zieht man die Mandelsäure durch Aether aus, und erhält beim Verdunsten farblose Krystalle, die beim Erhitzen sich zersetzen. Die Mandelsäure ist eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit Bittermandelöl: $C_{16} H_8 O_6 = C_{14} H_6 O_2 + C_2 H_2 O_4$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0324-0 DFG

Durch Säuren wird sie nicht zersetzt, aber durch Oxydationsmittel liefert sie die Producte, welche Ameisensäure und Bittermandelöl für sich geben. Beim Erwärmen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entwickelt sich sogleich Bittermandelöl.

Rhodeoretin: $C_{72} H_{60} O_{36} + H O$.

486. Die Jalappawurzel (*Convolvolus Schiedeanus*) enthält als wirksamen Bestandtheil einen Stoff, den man durch Ausziehen mit Weingeist in Lösung erhält und, nachdem man durch Behandeln mit Knochenkohle unter Zusatz von Wasser gefärbte Stoffe entfernt hat, durch Eindampfen der Lösung als ein gelbliches Harz gewinnt. Dieses Rhodeoretin wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen durch Zusatz von Aether rein erhalten. Es sieht wie Gummi aus, schmilzt bei 150° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur. Es ist geruchlos und geschmacklos, von schwach saurer Reaction. In Wasser ist es nur wenig löslich, sehr leicht in Weingeist, nicht in Aether; auch in verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, durch concentrirte wird es zersetzt. In Alkalien löst es sich leicht, erleidet aber eine Umänderung, indem es dadurch in Rhodeoretinsäure übergeführt wird. Rhodeoretinsäure, $2 H O . C_{72} H_{62} O_{38}$. Man erhält diese Säure durch Kochen von Rhodeoretin mit Barytwasser, Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Wasserbade, wobei sie als eine gummiartige Masse hinterbleibt, die zwischen 100—120° schmilzt. In Wasser und Weingeist löst sie sich in jedem Verhältnisse auf, nicht in Aether. Sie reagirt stark sauer und bildet mit den Basen zwei Salzreihen, welche 1 oder 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Die Salze sind sämmtlich gummiartige Massen, die nach Quitten riechen. Bei der Entstehung der Rhodeoretinsäure werden 4 Aeq. Wasser in die Verbindung aufgenommen.

Das Rhodeoretin und die Rhodeoretinsäure sind gepaarte Zuckerverbindungen. Durch Emulsin, sowie auch beim Kochen mit verdünnten Säuren erhält man daraus Zucker und eine krystallisirbare Säure, Rhodeoretinolsäure, $C_{36} H_{34} O_{10}$:

$$C_{72} H_{64} O_{40} + 6 H O = C_{36} H_{34} O_{10} + 3 (C_{12} H_{12} O_{12}).$$

Die Rhodeoretinolsäure scheidet sich beim Erkalten der Lösung in blendend weissen feinen Krystallen aus, die zwischen 40—50° schmelzen und sich fettig anfühlen. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in Aether, besonders leicht aber in Alkohol. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie, wie auch das Rhodeoretin, roth gefärbt Mit 1 Aeq. Basis bildet sie neu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0325-6 DFG

trale krystallisirbare Salze. Behandelt man sie mit Salpetersäure in der Wärme, so liefert sie eine der Brenzölsäure isomere, vielleicht gar damit identische Säure, die sogenannte Ipomsäure, $C_{20} H_{18} O_8$, welche mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze bildet. Das Rhodeoretin liefert beim Kochen mit Salpetersäure dieselbe Säure, und ausserdem Oxalsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0326-2 DFG

IX. Chromogene und Farbstoffe.

487. Viele ungefärbte organische Stoffe verwandeln sich durch Veränderungen ihrer Zusammensetzung in gefärbte Stoffe, welche unter gewissen Umständen den Namen Farbstoffe erhalten. Dies geschieht entweder durch eine Gährung, wobei Zucker oder ähnliche Stoffe entstehen, oder durch Oxydation, oder endlich durch Aufnahme von Ammoniak und gleichzeitig stattfindende Oxydation. Diejenigen Stoffe, aus welchen durch solche Zersetzungen Farbstoffe entstehen, hat man Chromogene genannt. Von vielen Farbstoffen, welche in der Natur nicht fertig gebildet sind, sondern erst in Folge von Veränderungen entstehen, kennt man die Chromogene noch nicht; von anderen bekannten Chromogenen sind dagegen die Farbstoffe noch nicht genau untersucht worden. Die Farbstoffe, welche sowohl thierischen als pflanzlichen Ursprungs sein können, sind in ihren Eigenschaften ziemlich abweichend, so dass sie nicht sehr bestimmt charakterisirt werden können.

Sie sind fast alle schwach saurer Natur, und vereinigen sich daher mit Metalloxyden. Insbesondere gross ist ihre Verwandtschaft zu Bleioxyd, Thonerde und Zinnoxyd, womit sie unlösliche Verbindungen bilden, welche gefärbt sind und unter dem Namen Lack in der Malerei angewendet werden. Poröse Kohle, namentlich die Thierkohle, entzieht die meisten Farbstoffe der alkoholischen oder wässerigen Lösung. Durch Behandlung mit Kalilauge wird der Farbstoff wieder unverändert aus der Kohle aufgelöst. In gleicher Weise nimmt die Pflanzen- oder Thierfaser viele Farbstoffe auf und bindet sie. Gegen viele oxydirend wirkende Stoffe verhalten sich die Farbstoffe auf gleiche Weise; Chlor zerstört bei Gegenwart von Wasser die Farbstoffe schnell, indem es sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet und Sauerstoff frei macht, welcher oxydirend einwirkt. In gleicher Weise verhält sich der Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht. Man entfärbt (bleicht) daher die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0327-8 DFG

Pflanzenfaser entweder durch Chlor oder durch die Rasenbleiche. Schweflige Säure verbindet sich mit vielen Farbstoffen zu farblosen Verbindungen, in welchen der Farbstoff unzersetzt enthalten ist, so dass er auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder zum Vorschein kommt. In dieser Weise verhalten sich namentlich die rothen und blauen Farbstoffe der Blumenblätter. Andere Farbstoffe werden durch schweflige Säure auch gebleicht, aber ohne dass man durch Schwefelsäure wieder die ursprüngliche Färbung hervorbringen kann. Die schweflige Säure hat hierbei dem Farbstoff Sauerstoff entzogen und ihn dadurch verändert. Schüttelt man Lösungen von Farbstoffen mit schwefliger Säure und Luft, so wird zugleich mit der schwefligen Säure auch der Farbstoff oxydirt und zerstört.

In der Färberei beruht die Anwendung der Farbstoffe darauf, dass man dieselben auf der organischen Faser (Leinwand, Baumwolle, Seide, Wolle) in der Weise befestigen kann, dass sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich geworden sind; je unlöslicher der Farbstoff auf der Faser ist, desto ächter ist die Farbe. Oft genügt es, das gebleichte Zeug in eine Lösung des Farbstoffs zu bringen, um das Zeug zu färben, wobei durch die Verwandtschaft der Faser zum Farbstoff dieser der Lösung mehr oder weniger vollständig entzogen und fixirt wird; man nennt solche Farbstoffe substantive.

In anderen Fällen wird dagegen die Färbung der Faser durch einen dritten Stoff vermittelt, welcher im Allgemeinen den Namen Beize erhält. Als Beizmittel dienen hauptsächlich Salze von Thonerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd und Zinnchlorür. Alaun und Zinnsalz lassen die Färbung des Farbstoffes unverändert; durch Eisen- und Kupfersalze erhält man andere Farben. Das Beizmittel verbindet sich mit der Faser, so dass man es durch Wasser nicht entfernen kann, ohne jedoch dabei die Form der Faser im geringsten zu verändern. Auch der Farbstoff hat seinerseits Verwandtschaft zu den Beizmitteln, und verbindet sich mit denselben zu unlöslichen Stoffen, so dass durch das Beizmittel der Farbstoff auf der Faser befestigt wird.

Flechtenstoffe.

488. In den verschiedenen Flechten (*Lichenes*) findet sich eine Anzahl eigenthümlicher Stoffe von schwach saurer Natur, welche bei der Behandlung mit Alkalien, ja selbst beim Kochen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0328-4 DFG

mit Alkohol oder Wasser eine Zersetzung erleiden, in welcher eine Säure (meistens Orsellinsäure), und neben dieser gewöhnlich indifferente Körper entstehen. Sie zeigen in dieser Beziehung einige Aehnlichkeit mit den Glucosiden. Die Orsellinsäure, $C_{16}H_8O_8$, zerfällt indessen leicht selbst wieder in Orcin, $C_{14}H_8O_4$, und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

In dieser Weise liefern die meisten Flechtensäuren als letztes Product Orcin und nebenbei verschiedene andere Stoffe. Andere Flechtensäuren geben dagegen dem Orcin homologe Stoffe, z. B. Betaorcin, $C_{16}H_{10}O_4$.

Alphaorsellsäure: $C_{32}H_{14}O_{14}$.

489. Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen Flechtenart, welche mit *Roccella tinctoria* grosse Aehnlichkeit hat. Man kocht die Flechte mit Kalkmilch aus, scheidet durch Zusatz von Salzsäure die gelöste Flechtensäure ab und krystallisirt diese aus warmem Weingeist um. Die Anwendung von kochendem Weingeist hat man dabei zu vermeiden. Die Säure bildet farblose, sternförmig vereinigte Krystalle, die in Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol und in Aether löslich sind. Durch Chlorkalk färbt sich die Säure tief roth; mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche krystallisirbare Salze.

Orsellinsäure (Lecanorsäure): $HO.C_{16}H_7O_7$. Diese Säure tritt als allgemeines Zersetzungsproduct aller Flechtensäuren auf.

Kocht man die neutralen Salze der Alphaorsellsäure längere Zeit mit Wasser, so entsteht Orsellinsäure, welche man durch Zusatz von Salzsäure ausfällen kann, $C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO = 2(C_{16}H_8O_8)$ Die Säure krystallisirt in farblosen, sauer und bitter schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet mit Kalk und Baryt neutrale lösliche Salze, z. B. $BaO.C_{16}H_7O_7$.

Kocht man die Alphaorsellsäure mit Alkohol, so entsteht eine Aethyloxydverbindung der Orsellinsäure, die bei dem Abdampfen der Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen zurückbleibt. Dieselbe ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ihre Formel ist: $C_4H_5O.C_{16}H_7O_7$. Man hat diese Verbindung, welche man aus den meisten Flechtensäuren erhält, früher auch Lecanoräther, Erythrinäther oder Pseudoerythrin genannt.

Die Orsellinsäure zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0329-2 DFG

leichter noch bei der trocknen Destillation, in Orcin und Kohlensäure. Mit Chlorkalk giebt sie vorübergehend eine violette Färbung. Durch Ammoniak wird sie bei Zutritt von Luft tief roth gefärbt.

Betaorsellsäure: $C_{34}H_{16}O_{15}$.

490. Man hat diese Säure in einer am Cap wachsenden Varietät von *Roccella tinctoria* gefunden, und sie daraus wie die vorhergehende Säure dargestellt. Sie bildet farblose Krystalle, und zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder noch leichter mit Barytwasser, oder Alkohol in Orsellinsäure und Roccellinin, $C_{18}H_8O_7$.

$$C_{34}H_{16}O_{15} = C_{16}H_8O_8 + C_{18}H_8O_7.$$

Das Roccellinin bildet weisse haarförmige Krystalle, welche im Wasser selbst beim Kochen unlöslich sind, in Alkohol aber sich lösen. Durch Chlorkalk wird es gelbgrün gefärbt, durch Ammoniak und Luft nicht roth.

Erythrinsäure: $C_{40}H_{22}O_{20}$.

491. Diese Säure wurde in einer Varietät von *Roccella tinctoria* (*fuciformis*) oder in *Roccella Montagnei* gefunden und daraus wie die vorhergehenden Säuren dargestellt. Sie krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 240 Thln. kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht auf. Durch Chlorkalk wird sie blutroth gefärbt; auch gegen Ammoniak bei Zutritt von Luft verhält sie sich wie die vorhergehenden Säuren.

Kocht man die Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser oder mit Alkohol, oder auch nur kurze Zeit mit Barythydrat, so zerfällt sie in Orsellinsäure und Pikroerythrin, welche beide aber bei fortgesetzter Behandlung weitere Verwandlungen erleiden.

Pikroerythrin, $C_{24}H_{16}O_{14}$. Es bildet farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, von bitterem Geschmack, die sich gegen Chlorkalk und Ammoniak wie Erythrinsäure verhalten. Seine Entstehung aus letzterer Säure erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{40}H_{22}O_{20} + 2HO = C_{16}H_8O_8 + C_{24}H_{16}O_{14}.$$

Das Pikroerythrin wird durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, oder besser mit Baryt in Kohlensäure, Orcin und Erythroglucin, $C_8H_{10}O_8$, zerlegt:

$$C_{24}H_{16}O_{14} + 2HO = C_8H_{10}O_8 + C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

Das Erythroglucin bildet grosse farblose, diamantglän-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0330-2 DFG

zende Krystalle von schwach süssem Geschmack. Bei dem Erhitzen zersetzt es sich unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker. In Wasser und Weingeist ist es leicht löslich und wird weder durch Ammoniak noch durch Chlorkalk gefärbt. Mit Salpetersäure liefert es eine sehr explosive Nitroverbindung.

Evernsäure: $C_{34}H_{16}O_{14}$.

492. Sie kommt in der *Evernia prunastri* vor, woraus sie durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure in kleinen gelblichen Krystallen erhalten wird. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet mit Baryt ein in Weingeist leicht lösliches krystallisirtes Salz, $BaO \cdot C_{34}H_{15}O_{13}$.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Orsellinsäure (oder deren Zersetzungsproducte) und Everninsäure.

Die Everninsäure, $C_{18}H_{10}O_8$, bildet farblose haarförmige Krystalle, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und weder durch Chlorkalk, noch durch Ammoniak und Luft roth werden. Die Entstehung der Everninsäure erklärt sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_8}_{\text{Everninsäure.}}$$

Kocht man Evernsäure mit starkem Alkohol längere Zeit, so entsteht everninsaures Aethyloxyd und orsellinsaures Aethyloxyd, welches letztere aber zum Theil wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Orcin: $C_{14}H_8O_4 + 2HO$.

493. Das Orcin ist das letzte Product, welches beim fortgesetzten Kochen aller vorhererwähnten Flechtensäuren mit Wasser entsteht. Es bildet sich nämlich durch Zerfallen der Orsellinsäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$C_{16}H_8O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2CO_2.$$

Dampft man die wässerige Lösung ein, so krystallisirt es in farblosen Prismen, die in Aether und Weingeist leicht löslich sind. Es schmeckt süss, schmilzt bei dem Erhitzen und sublimirt unzersetzt. Mit Brom behandelt erhält man daraus Tribromorcin, $C_{14}H_5Br_3O_4$, in farblosen, seideartigen Krystallen.

Durch Chlorkalk wird das Orcin roth gefärbt.

Uebergiesst man Orcin mit Ammoniak und lässt die Mischung in einem offenen Gefäss an der Luft stehen, so erhält man eine

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0331-8 DFG

dunkelroth gefärbte Lösung von Orceïn-Ammoniak, aus welcher durch Essigsäure das Orceïn, $C_{14}H_7NO_6$, als ein braunes Pulver gefällt wird. Es verbindet sich mit Ammoniak und mit den Alkalien zu violettrothen löslichen Salzen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Schwefelwasserstoff zerstört die Farbe, ohne dass sich dabei Schwefel abscheidet. Durch Säuren kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein, während gleichzeitig Schwefelwasserstoff sich entwickelt. Die Entstehung des Orceïns geschieht unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 6\,O = C_{14}H_7NO_6 + 4\,HO.$$

Orseille und Lackmus.

494. Unter dem Namen Orseille (*Archil*), Persio, kommen in dem Handel Farbmaterialien vor, die man aus allen den Flechten gewinnt, welche die vorher gehenden Säuren enthalten. Die gepulverten Flechten werden mit Harn vermischt an einem warmen Orte bei Zutritt der Luft gähren gelassen, worauf nach fünf bis sechs Wochen sich Alles in eine purpurfarbige Masse verwandelt hat. Die Flechtensäuren zerfallen in Folge der Gährung, wobei Orcin frei wird, das mit dem aus Harnstoff entstehenden Ammoniak das Orceïn liefert. Die Orseille wird in der Färberei angewendet, liefert aber wenig beständige Farben.

Auch der Lackmus wird aus ähnlichen Flechten, namentlich aus *Lecanora tartarea*, gewonnen, wobei die gemahlenen Flechten mit ammoniakalischen Flüssigkeiten der Verwesung ausgesetzt, später mit Alaun, Pottasche und Kalk vermischt, längere Zeit stehen gelassen werden, bis die höchste Färbung eingetreten ist, worauf man mit Kreide oder Sand die Masse zu Würfeln formt.

Der wesentlichste Farbstoff des Lackmus ist in freiem Zustande roth, in Verbindung mit Basen aber blau gefärbt, woraus sich die Anwendung des Lackmus als Reagens ergiebt. Durch die blaue Färbung mit Alkalien ist der Farbstoff des Lackmus wesentlich von dem der Orseille verschieden.

Usninsäure: $C_{38}H_{18}O_{14}$.

495. Sie gehört zu den allgemeinsten Bestandtheilen der Flechten; denn man hat sie in allen Arten der Gattung *Usnea*, sowie in *Cladonia*, *Evernia*, *Parmelia* und vielen anderen Flechtengattungen gefunden, aus denen sie wie die vorher erwähnten Flechtensäuren dargestellt wird. Sie krystallisirt in strohgelben glänzenden Blättern, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0332-4 DFG

Alkohol und Aether. Bei dem Erhitzen schmilzt sie bei 200° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet sie lösliche Salze, welche an der Luft sich roth färben; mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet sie unlösliche Salze. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Usninsäure einen dem Orcin in manchen Stücken ähnlichen Körper, den man Betaorcin genannt hat.

Das Betaorcin, $C_{16}H_{10}O_4$, krystallisirt in quadratischen Säulen. Es ist farblos, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, von süssem Geschmack und neutraler Reaction. Beim Erhitzen sublimirt es vollständig. Chlorkalklösung oder Ammoniak und Luft färben es wie Orcin roth.

Cetrarsäure: $C_{34}H_{16}O_{15}$ (?).

496. Diese Säure ist in dem isländischen Moos (*Cetraria islandica*) enthalten, und die Ursache des bitteren Geschmacks desselben. Durch Behandlung mit Weingeist und wenig kohlensaurem Kali zieht man die Säure aus und fällt sie durch Zusatz von Salzsäure. Durch Auslaugen mit verdünntem Weingeist und Aether entzieht man beigemengte Stoffe, und erhält endlich durch Umkrystallisiren aus Weingeist die Cetrarsäure in farblosen, haarförmigen Krystallen, die in Wasser kaum löslich sind. In Alkalien löst sich die Säure leicht, sowie auch in Ammoniak unter gelber Färbung, die an der Luft in Braun übergeht. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst gelb, dann roth, durch Salzsäure aber (die unreine?) blau gefärbt.

Chrysophansäure: $C_{40}H_{16}O_{12}$ (?).

497. Diese Säure wurde sowohl in einer Flechte (*Parmelia parietina*) als auch in der Rhabarberwurzel gefunden. Aus der Flechte gewinnt man sie wie die vorhergehenden Säuren, aus dem Rhabarber zieht man sie am besten mit Aether aus. Sie krystallisirt in goldgelben Nadeln, ist geschmack- und geruchlos, und sublimirt beim Erhitzen zum Theil unzersetzt. In Alkalien löst sie sich unter tiefrother Färbung auf. Die Salze der Säure werden beim Trocknen violett und schon durch Kohlensäure zersetzt. Durch Behandlung mit Salpetersäure verwandelt sich die Chrysophansäure in einen rothen, in Ammoniak mit tief violetter Farbe löslichen Körper.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0333-0 DFG

Farbstoffe des Krapps.

498. Die frische Wurzel der Krapppflanze (*Rubia tinctorum*) enthält einen eigenthümlichen Stoff, welcher durch Fermente in Zucker und Farbstoffe zerfällt. Bei dem Aufbewahren des Krapps geht diese Zersetzung zum Theil vor sich, so dass die Krappwurzel in dem Zustande, in welchem man sie in der Färberei anwendet, schon Farbstoffe fertig gebildet enthält. Den ursprünglichen Stoff des Krapps bezeichnen wir mit

Ruberythrinsäure: $C_{32}H_{18}O_{18}$.

499. Zur Darstellung derselben kocht man möglichst frische Krappwurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd eine Anzahl gelöster Stoffe aus (Alizarin, Purpurin, Citronensäure u. s. w.), filtrirt die Flüssigkeit ab, und zersetzt sie mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd, wobei ruberythrinsaures Bleioxyd niederfällt, das man durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Schwefelblei zieht man durch Behandlung mit kochendem Weingeist die Ruberythrinsäure aus, welche bei dem Erkalten in seideglänzenden gelben Prismen krystallisirt. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether; durch basisch essigsaures Bleioxyd erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag; in wässerigen Alkalien löst sich die Säure mit blutrother Farbe auf. Beim Kochen von Ruberythrinsäure mit verdünnter Salzsäure spaltet sich dieselbe in Alizarin und Zucker: $C_{32}H_{18}O_{18} = C_{20}H_6O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Dieselbe Zersetzung tritt auch bei dem Erwärmen mit Alkalien, oder beim Zusammenbringen mit einem in dem Krapp enthaltenen Ferment ein. Die Ruberythrinsäure gehört somit zu den Glucosiden.

Alizarin: $C_{20}H_6O_6 + 4\,HO$.

500. Das Alizarin (Lizarinsäure) krystallisirt aus Alkohol oder Aether in bräunlich gelben Prismen, die bei 100° unter Verlust von 4 Aeq. Wasser roth werden, und hierauf ohne Veränderung in orangerothen Nadeln sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser kaum, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leichter mit gelber Färbung auf. In Alkalien löst es sich leicht. Die verdünnte Lösung erscheint in durchfallendem Lichte purpurn, in reflectirtem Lichte blauviolett gefärbt. In Alaunlösung ist das Alizarin unlöslich; Kalk- und Barythydrat fällen aus der alkoholi-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0334-6 DFG

schen Auflösung blaue Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutrother Färbung auf, und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder unverändert fallen. Das Alizarin vereinigt sich in verschiedenen Verhältnissen mit den Metalloxyden; die blauen Niederschläge mit Kalk und Baryt enthalten auf 2 Aeq. Alizarin 3 oder 4 Aeq. Metalloxyd. Die Lösung des Alizarins in Alkalien giebt mit Alaunlösung einen schön rothen Niederschlag (Krapplack). Mit Thonerde gebeiztes Zeug wird durch Alizarin tief roth, mit Eisenoxyd gebeiztes dagegen violett gefärbt. Das schöne Türkischroth wird durch Alizarin auf der mit Oel und Alaun gebeizten Baumwolle hervorgebracht.

Purpurin: $C_{18}H_6O_6 + HO$.

501. In dem längere Zeit aufbewahrten Krapp ist neben Alizarin noch Purpurin in mehr oder weniger grosser Menge enthalten. Versetzt man den Krapp mit Hefe und lässt ihn einige Zeit bei Zutritt von Luft stehen, so erleidet er eine Gährung, in Folge welcher alles Alizarin verschwindet, während an dessen Stelle Purpurin auftritt. Das Purpurin krystallisirt in weichen orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° unter Verlust von 1 Aeq. Wasser roth werden, und in höherer Temperatur hierauf unverändert sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser mit rother Farbe auf, leichter noch in warmem, sowie in Alkohol und in Aether. In Alkalien löst es sich mit johannisbeerrother Farbe auf und zeigt dabei nicht den blauen Schein wie die Alizarinlösung; mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Niederschläge, in kochender Alaunlösung ist es leicht mit rother Farbe löslich, und beim Erkalten scheidet sich nur ein Theil aus. Durch diese Eigenschaften sind Alizarin und Purpurin wesentlich unterschieden, dagegen ertheilen beide gebeiztem Zeug sehr ähnliche Farben. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern beide Oxalsäure und Phtalsäure ($C_{16}H_6O_8$) nach folgenden Gleichungen:

Alizarin: $C_{20}H_6O_6 + 8\,O = C_{16}H_6O_8 + 2\,C_2O_3$.

Purpurin: $C_{18}H_6O_6 + 5\,O = C_{16}H_6O_8 + C_2O_3$.

Die im Vorhergehenden erwähnte Chrysophansäure steht der Ruberythrinsäure sehr nahe; ein aus *Morinda citrifolia* dargestellter Stoff, Morindin genannt, ist vielleicht mit Ruberythrinsäure identisch, und das daraus durch Sublimation enthaltene Morindon scheint mit Alizarin identisch zu sein. Die Anwendung des Krapps zum Färben gründet sich auf die oben erwähnten Thatsachen. Man wendet nie die frische Krappwurzel zum Färben an, sondern lässt diese erst zwei bis drei Jahre lang liegen, wo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0335-2 DFG

bei eine langsame Gährung stattfindet, in Folge welcher die Ruberythrinsäure einem grossen Theile nach zerlegt und in Alizarin verwandelt wird, welches allein bei dem Färben wirksam ist. Schneller würde man denselben Zweck erreichen, wenn man durch Zusatz von Fermenten die Gährung des Krapps beschleunigen wollte. Durch Behandlung des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure wird alle Ruberythrinsäure in Alizarin verwandelt; der mit Schwefelsäure behandelte Krapp führt im Handel den Namen Garancine. Bei dem Färben mit Krapp wird das gebeizte Zeug (Wollenzeuge bedürfen eigentlich keiner Beize) langsam mit Wasser erwärmt, worin man die Krappwurzel vertheilt hat, und zuletzt bis zum Sieden erhitzt. Hierbei verwandelt sich durch die Einwirkung eines im Krapp enthaltenen Ferments die noch vorhandene Ruberythrinsäure in Alizarin, welches letztere in der kochenden Flüssigkeit sich löst und von der gebeizten Faser aufgenommen wird.

Hämatoxylin: $C_{40}H_{17}O_{15}$ (?).

502. Der in dem Campechenholz (Blauholz) enthaltene krystallinische Stoff lässt sich durch Behandlung mit Wasser ausziehen und aus dem eingedampften Extract mittelst Aether in Lösung überführen, woraus endlich beim Verdunsten das Hämatoxylin in gelblichen rechtwinkeligen Säulen krystallisirt. Es schmeckt süss, löst sich in kaltem Wasser kaum, leicht in heissem Wasser, Weingeist oder Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, anfänglich ohne Zersetzung. In Alkalien löst sich das Hämatoxylin auf, doch erleidet es bei Zutritt von Luft sehr rasch eine Oxydation, wodurch es in einen Farbstoff Hämateïn, $C_{40}H_{14}O_{16}$, übergeht.

Das Hämateïn erhält man am leichtesten, wenn man die Lösung von Hämatoxylin in Ammoniak längere Zeit der Luft aussetzt, wobei sie sich dunkelroth färbt und auf Zusatz von Essigsäure das gelöste Hämateïn als eine rothbraune Masse abscheidet, die beim Trocknen dunkelgrün metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend wird; es ist in Weingeist, Aether und auch in Wasser löslich Das Hämateïn-Ammoniak bildet violett gefärbte mikroskopische Krystalle, die in Wasser unter Purpurfärbung löslich sind. Mit verschiedenen Metallsalzen giebt diese Lösung blaue oder violette Niederschläge. In ähnlicher Weise verhält sich der in dem Fernambuk und dem Brasilienholz enthaltene Farbstoff.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0336-8 DFG

Gentianin: $C_{14}H_5O_5$.

503. Aus der Wurzel von *Gentiana lutea* wird durch Aether ein Farbstoff ausgezogen, den man von anderen beigemengten Stoffen durch Abwaschen mit kaltem Alkohol befreit. Er krystallisirt in feinen gelben Nadeln, ist in Wasser kaum löslich, sehr leicht aber in kochendem Weingeist, sowie auch in Alkalien, mit denen er krystallisirbare Verbindungen bildet, die auf 1 Aeq. Basis 2, 3 oder 6 Aeq. Gentianin (nach obiger Formel) enthalten. Mit Baryt und Bleioxyd bildet es gelbe, unlösliche Niederschläge. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Gentianin ohne Veränderung auf, von concentrirter Salpetersäure wird es in Nitrogentianin, $C_{14}H_4XO_5 + HO$, verwandelt, das durch Alkalien kirschroth gefärbt wird.

Santalin (Santalsäure): $HO.C_{30}H_{13}O_9$.

504. Es ist in dem Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*) enthalten und wird durch Ausziehen mit Weingeist, Fällen mit Bleizucker und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelsäure und Alkohol, beim Eindampfen in schönen rothen mikroskopischen Krystallen erhalten, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure löslich sind. Die Verbindungen mit Alkalien lösen sich in Wasser mit violetter Farbe auf, und geben mit Chlorbarium einen violetten Niederschlag, $BaO.C_{30}H_{13}O_9$. Alkoholische Lösung von Santalin geben mit essigsaurem Bleioxyd einen rothen Niederschlag von Santalin-Bleioxyd, $PbO.C_{30}H_{13}O_9 + PbO.HO$.

Euxanthin: $C_{40}H_{16}O_{21}$.

505. Das aus Indien und China kommende gelbe Farbenmaterial, *Purrée* genannt, dessen Gewinnung nicht mit Sicherheit bekannt ist, enthält wesentlich Euxanthin in Verbindung mit Magnesia, woraus man durch Zerlegen mit Chlorwasserstoffsäure und Behandlung mit Alkohol das Euxanthin in seideglänzenden gelblichen Nadeln erhält, die in Weingeist, Wasser und Aether in der Wärme leicht löslich sind. Es verbindet sich mit den Alkalien zu in Wasser leicht mit gelber Farbe löslichen Salzen, die mit fast allen Metallsalzen gelbe gallertartige Niederschläge geben. Bei der trocknen Destillation erhält man daraus das Euxanthon als ein krystallinisches Sublimat, neben Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure behandelt, liefert das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0337-4

Euxanthin eine Reihe von Nitroverbindungen, deren letzte die Styphninsäure ist.

Styphninsäure (Oxypikrinsäure), $2HO.C_{12}HX_3O_2$. Dieselbe Säure entsteht ausserdem bei dem Kochen vieler Gummiharze und anderer Farbstoffe mit Salpetersäure, z. B. Fernambukextract, Ammoniakharz, Moringerbsäure und Santalin. Die Säure krystallisirt in blassgelben sechsseitigen Säulen, die beim Erhitzen schmelzen und zum Theil unzersetzt sublimiren, bei raschem Erhitzen aber wie Schiesspulver abbrennen. In Wasser löst sie sich in der Kälte nur schwer, in Weingeist und Aether aber leicht. Sie verbindet sich mit den Basen und bildet mit 1 Aeq. Basis saure, mit 2 Aeq. Basis neutrale Salze, die meistens gelb gefärbt sind und beim Erhitzen heftig verpuffen.

Die Styphninsäure lässt sich als die Nitroverbindung einer noch unbekannten Säure, $2HO.C_{12}H_4O_2$, ansehen (vielleicht Brenzcatechusäure?). Sie gleicht der Nitropikrinsäure (213.) sehr, von der sie sich aber dadurch unterscheidet, dass sie, mit Eisenvitriol und Baryt behandelt, grün wird, während die Pikrinsäure dabei sich blutroth färbt.

Carthamin: $C_{14}H_8O_7$.

506. Die Blüthen von *Carthamus tinctorius* (Safflor) enthalten einen rothen und einen gelben Farbstoff. Letzterer lässt sich durch reines Wasser ausziehen, worauf man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron den rothen Farbstoff, Carthamin genannt, in Lösung überführt und durch Essigsäure niederschlägt. Legt man dabei reine Baumwolle in die Lösung, so schlägt sich sämmtlicher Farbstoff darauf nieder und kann durch Alkohol dieser wieder entzogen werden. Das Carthamin ist in trocknem Zustand eine metallisch grünglänzend krystallinische Masse, die als Pulver oder in ihren Lösungen schön roth gefärbt ist. Es wird namentlich in alkalischen Lösungen sehr leicht durch Sauerstoff verändert; es dient besonders zum Rothfärben der Seide, welche Farbe aber sehr unbeständig ist, sowie als rothe Schminke. Der gelbe Farbstoff des Safflors wird an der Luft äusserst rasch gebräunt, doch kennt man ihn nicht genauer.

Carminsäure: $C_{28}H_{14}O_{16}$.

507. In der Cochenille (das Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects *Coccus cacti*) ist ein rother Farbstoff enthalten, den man durch Auskochen mit Wasser, Fällen mit einfach-essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen mit Schwefelwasser-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0338-9 DFG

stoff, als eine purpurne in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss lösliche Masse erhält. In Aether ist er nur wenig löslich. Bei dem Erhitzen auf 136° zersetzt er sich. Er besitzt schwach saure Eigenschaften und wurde daher Carminsäure genannt. Alkalien fällen die Lösung nicht, alkalische Erdarten, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silberlösungen geben purpurrothe Niederschläge. Mit Alaun entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein carminrother Lack. Die Kupferoxydverbindung besitzt die Formel: $CuO . C_{28} H_{14} O_{16}$.

Durch Kochen mit Salpetersäure erhält man daraus die Nitrococcussäure, $2HO . C_{16} H_3 X_3 O_4$, die in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Sie bildet mit 2 Aeq. Metalloxyd neutrale Salze, die in Wasser sämmtlich löslich sind und beim Erhitzen detoniren.

Die Cochenille, aus welcher man den Carmin erhält, dient zum Färben von Seide und Wolle. In Ammoniak gelöst, giebt sie schöne rothe Tinte. Aehnliche, doch nicht in allen Beziehungen identische Farbstoffe kommen in anderen Coccusarten vor, z. B. in dem auf gewissen Eichen vorkommenden *Coccus ilicis*, und in dem *Coccus lacca*.

Die rothen, gelben und blauen Farbstoffe der Blumen sind noch wenig bekannt. Durch starken Weingeist kann man sie meistens in Lösung erhalten, doch erleiden sie beim Eindampfen gewöhnlich eine Veränderung; am beständigsten sind die gelben Farben.

Indigo.

508. Dieses werthvolle Farbmaterial wird aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* in warmen Ländern, z. B. Ostindien, Südamerika, Aegypten bereitet. Der darin enthaltene blaue Farbstoff, Indigblau genannt, lässt sich auch aus anderen Pflanzen, z. B. Waid (*Isatis tinctoria*), *Polygonum tinctorium*, *Nerium* u. a. m. gewinnen. In allen diesen Pflanzen ist das Indigblau nicht fertig gebildet enthalten, sondern es entsteht erst in Folge einer Zersetzung, welche noch nicht näher untersucht ist. Wahrscheinlich enthalten diese Pflanzen einen Körper, welcher durch Gährung in Zucker und Indigweiss zerfällt, welches letztere durch Aufnahme von Sauerstoff an der Luft in Indigblau übergeht. Zur Gewinnung des Indigs bringt man die abgeschnittenen Sten-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0339-7 DFG

gel und Blätter der Indigpflanze in einen grossen Behälter, übergiesst sie mit Wasser und lässt sie so einige Zeit stehen, worauf bald eine Gährung eintritt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit in flache Gefässe ablässt und durch Schlagen mit hölzernen Schaufeln sie mit Luft möglichst in Berührung bringt. Erst hierbei bildet sich das Indigblau, welches sich als ein Niederschlag aus der Flüssigkeit absetzt und gesammelt, gewaschen oder auch mit Wasser ausgekocht wird. Der so im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, von welchen nur das Indigblau als werthvoll betrachtet wird, während alle anderen Stoffe als Verunreinigung angesehen werden.

Kocht man den Indig mit verdünnter Essigsäure aus, so löst sich der Indigleim auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine gelbe, firnissartige Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist.

Der mit Essigsäure ausgewaschene Indigo giebt an Kalilauge einen anderen Stoff ab, den man Indigbraun nennt. Durch Zusatz von Schwefelsäure fällt das in dem Kali gelöste Indigbraun als eine voluminöse braune Masse nieder, die saure Eigenschaften besitzt.

Der mit Säure und Alkali behandelte Indigo giebt an kochenden Alkohol einen rothen Farbstoff, Indigroth, ab. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt es als ein rothbraunes Pulver, das in Alkohol und in Aether mit tiefdunkelrother Farbe auflöslich ist. Beim Erhitzen sublimirt dasselbe zum Theil unzersetzt, theils liefert es farblose Krystalle.

Indigblau.

509. Die Hauptmasse des Indigos bleibt nach der oben beschriebenen Behandlung zurück, und besteht wesentlich aus Indigblau, das man auf zwei Wegen rein erhalten kann.

Erhitzt man zerstossenen Indigo in einer flachen Porcellanschale vorsichtig, so bildet sich auf der Oberfläche der Stücke ein Netzwerk von Krystallen, welche aus reinem Indigblau bestehen. Es ist indessen schwierig, grössere Massen von Indigblau auf diese Weise darzustellen, da bei der Sublimation stets ein Theil desselben zerstört wird. Auf nassem Wege erhält man das Indigblau, wenn man gepulverten Indigo mit Traubenzucker, Weingeist und concentrirter Natronlauge in einer verschliessbaren Flasche zusammenbringt und einige Zeit stehen lässt. In diesem Falle entzieht der Traubenzucker dem Indigblau 1 Aeq. Sauerstoff, wodurch dieses in Indigweiss übergeht, das in dem Alkali

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0340-8 DFG

sich mit gelber Farbe löst. Giesst man die Flüssigkeit klar ab und lässt sie an der Luft stehen, so nimmt das Indigweiss wieder Sauerstoff auf und verwandelt sich in Indigblau, welches sich allmälig und daher in krystallinischem Zustande abscheidet.

In amorphem Zustande erhält man das Indigblau, wenn man gewöhnlichen Indigo mit Kalk und einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei abgehaltener Luft einige Zeit stehen lässt, wobei das Eisenoxydul das Indigblau in Indigweiss verwandelt, welch letzteres in Kalk löslich ist. Die klare gelbe Flüssigkeit giesst man in verdünnte Salzsäure; das Indigweiss zieht rasch aus der Luft Sauerstoff an und schlägt sich als Indigblau nieder.

Das Indigblau bildet nach der Sublimation purpurfarbige Krystallblätter; das auf nassem Wege dargestellte besizt eine blaue Farbe mit einem Stich ins Purpurrothe, und wirdt beim Reiben fast metallisch kupferglänzend; als feines Pulver erscheint es rein blau. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien.

Concentrirte Schwefelsäure, besonders aber rauchende, löst das Indigblau leicht und ohne Gasentwickelung auf. Es entstehen hierbei mehrere gepaarte Schwefelsäuren, welche für die Indigfärberei sehr wichtig sind.

Indigo-Schwefelsäuren.

510. Phönizin-Schwefelsäure, $HO . C_{32}H_9N_2O_3 . 2SO_3$. Schüttelt man gepulvertes Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnt nach einigen Stunden die Säure mit viel Wasser, so bleibt ein blaues Pulver ungelöst, welches auf dem Filter gesammelt und durch Waschen von unverbundener Schwefelsäure befreit werden kann; in reinem Wasser löst es sich aber auf und hinterbleibt bei dem Verdunsten als eine blaue Masse.

Die so dargestellte Phönizin-Schwefelsäure ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in verdünnten Säuren. Sie bildet mit 1 Aeq. Basis schwer lösliche oder unlösliche Salze.

Das phönizin-schwefelsaure Kali, $KO . C_{32}H_9N_2O_3 . 2SO_3 + 2HO$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Kali zu der Lösung von Phönizinschwefelsäure in purpurfarbigen Flocken nieder, die 100 Thle. Wasser zur Lösung bedürfen.

Indigblau-Schwefelsäure, $HO . C_{16}H_4NO . 2SO_3$. Versetzt man Indigblau mit concentrirter Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser, so bleibt die Phönizin-Schwefelsäure ungelöst, während die gleichzeitig entstandene Indigblau-Schwefelsäure sich löst und der Lösung durch hineingelegte Wolle oder Flanell entzogen wer-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0341-4

den kann, wobei die freie Schwefelsäure in dem Wasser gelöst bleibt. Durch verdünntes Ammoniak kann man der blaugefärbten Wolle die Säure entziehen und durch Zusatz von Bleizucker indigblauschwefelsaures Bleioxyd niederschlagen, welches in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eine farblose Lösung liefert, die an der Luft blau wird. Beim Verdunsten der blauen Lösung hinterbleibt die Indigblau-Schwefelsäure als eine blaue, amorphe Masse, die in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Durch Eisen, Zink, Schwefelwasserstoff und ähnliche Reductionsmittel wird sie wie das Indigblau selbst entfärbt, an der Luft aber, durch Aufnahme von Sauerstoff, wieder blau.

Die indigblau-schwefelsauren Salze lassen sich leicht durch Sättigen der Säure mit den Basen darstellen. Das indigblauschwefelsaure Kali, $KO.C_{16}H_4NO.2SO_3$, wird im Grossen durch Auflösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von kohlensaurem Kali als ein blauer Niederschlag erhalten, der mit wenig Wasser abgewaschen und durch Auspressen von der anhängenden Salzlösung möglichst befreit wird. Es führt den Namen Indigcarmin. In Wasser ist es löslich, unlöslich in Salzlösungen und Alkohol. Fein vertheilt und in Lösung erscheint es blau, nach dem Trocknen kupferglänzend.

Wendet man zu dem Auflösen des Indigos rauchende Schwefelsäure an, so bildet sich gleichzeitig Indigblau-Unterschwefelsäure, welche mit der vorhergehenden Säure gemengt von Wolle aufgenommen, und durch Ammoniak dieser wieder entzogen wird. Durch Behandlung des eingetrockneten Ammoniaksalzes mit Alkohol löst sich das indigblau-unterschwefelsaure Ammoniak auf, während das indigblau-schwefelsaure Ammoniak zurückbleibt. Beide Säuren gleichen einander, sowohl für sich, als auch in ihren Salzen sehr. Die Zusammensetzung dieser Säure ist unbekannt.

Indigweiss: $C_{16}H_6NO_2$.

511. Dasselbe bildet sich immer, wenn Indigblau mit reducirend wirkenden Stoffen in alkalischen Flüssigkeiten zusammenkommt. Man gewinnt es aus der gelben Flüssigkeit, die man durch Stehenlassen von Indigo mit Kalk und Eisenvitriol erhält, indem man sie mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefüllte Gefässe überführt und mit kochender, verdünnter Salzsäure versetzt. Das in dem Kalkwasser gelöst gewesene Indigweiss wird durch die Salzsäure in weisslichen Flocken gefällt, die allmälig zu schimmernden Krystallschuppen werden. Das Indigweiss muss

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0342-0 DFG

bei abgehaltener Luft mit luftfreiem Wasser ausgewaschen und in luftleerem Raum über Schwefelsäure getrocknet werden. Es ist geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Erdalkalien. Aus diesen Lösungen schlägt sich bei Zutritt von Sauerstoff Indigblau nieder. Der Uebergang des Indigblaus in Indigweiss erfolgt durch Austritt von Sauerstoff und gleichzeitige Aufnahme von Wasser: $C_{16}H_5NO_2 - O + HO = C_{16}H_6NO_2$.

Die Anwendung des Indigos zum Blaufärben geschieht in verschiedener Weise. Man führt den Indigo entweder durch (rauchende) Schwefelsäure in Lösungen über, verdünnt mit Wasser und lässt die gebildete Indigo-Schwefelsäure von der Wolle absorbiren, wodurch das sogenannte Sächsischblau entsteht, oder man reducirt das Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten durch Eisenvitriol, Auripigment oder endlich durch Zusammenbringen mit faulenden Substanzen, wozu man zum Theil Harn, theils Waid und Kalk oder Alkalien anwendet (Indigküpen). Das hierbei entstehende, in Alkalien gelöste Indigweiss wird von hineingetauchtem Zeug mechanisch aufgesaugt und beim Zusammenkommen mit Luft schlägt sich das Indigblau auf und in der Faser nieder.

Weitere Verwandlungen des Indigblaus.

512. Isatin, $C_{16}H_5NO_4$. Durch verschiedene Oxydationsmittel, besonders durch Salpetersäure oder Chromsäure wird das Indigblau unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in Isatin verwandelt, welches bei dem Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Es bildet durchsichtige, rothbraune Prismen, die ein orangerothes Pulver geben. Bei dem Erhitzen schmilzt es, sublimirt zum Theil unzersetzt, doch wird ein Theil dabei zerstört, so dass Kohle hinterbleibt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in kochendem Wasser und Aether, besonders reichlich aber in kochendem Alkohol. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure (Anilsäure), zuletzt in Pikrinsäure verwandelt.

In Kalilauge löst sich das Isatin mit violetter Farbe auf, und auf Zusatz von Silberoxydlösung scheidet sich Isatin-Silberoxyd, $AgO . C_{16}H_4NO_3$, in carminrothen Krystallen ab. Kocht man die Lösung des Isatins in Kali, so geht die violette Farbe in Gelb über, indem sich Isatinsäure, $HO . C_{16}H_6NO_5$, bildet die mit dem Kali sich vereinigt. Die Isatinsäure lässt sich durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0343-6 DFG

Bleilösung fällen und durch Zerlegung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum als ein weisses flockiges Pulver erhalten. Beim Erwärmen zerlegt sich die Isatinsäure sehr schnell in Isatin und Wasser:

$$C_{16}H_7NO_6 = C_{16}H_5NO_4 + 2HO.$$

Durch Behandlung mit Chlor wird das Isatin in Chlorisatin, $C_{16}H_7ClNO_4$, verwandelt, welches dem Isatin sehr ähnlich ist, und sich namentlich gegen Kali in gleicher Weise verhält.

Das Chlorisatin entsteht auch bei der Behandlung von Indigo mit wässerigem Chlor, in diesem Falle aber zugleich mit Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, das aus Alkohol in morgenrothen Nadeln krystallisirt und in seinem Verhalten gegen Reagentien sich wie Isatin oder Chlorisatin verhält. In Kali löst es sich zuerst mit rother Farbe auf, die aber bei dem Erwärmen verschwindet, indem das Bichlorisatin unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser sich in Bichlorisatinsäure, $HO.C_{16}H_4Cl_2NO_5$, verwandelt. Diese Säure besitzt etwas grössere Beständigkeit als die Isatinsäure, so dass man sie aus dem Kalisalze durch Chlorwasserstoffsäure abscheiden und als ein gelbes Pulver erhalten kann. Schon bei 60° zerfällt sie indessen in Bichlorisatin und Wasser.

In gleicher Weise wie das Chlor verhält sich das Brom gegen Isatin; man kennt ein Bromisatin und ein Bibromisatin. Jedes von diesen wird durch Kali in eine Säure verwandelt, die der Isatinsäure entspricht.

513. Durch Schwefelammonium, oder auch durch Zink und verdünnte Schwefelsäure wird das Isatin in Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$, verwandelt:

$$C_{16}H_5NO_4 + HS = C_{16}H_6NO_4 + S.$$

Das Isatyd schlägt sich als ein schmutzig weisses, krystallinisches Pulver nieder. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol und in Aether.

Chlorisatin und Bromisatin liefern ebenso entsprechend Chlorisatyd und Bromisatyd.

Behandelt man das Isatin in kochender alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält Sulfésatyd, $C_{16}H_6NO_2S_2$, gelöst, welches sich auf Zusatz von Wasser als ein gelblichgraues Pulver abscheidet. Vermuthlich entsteht hierbei zuerst durch Aufnahme von Wasserstoff Isatyd, in welchem hierauf 2 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden:

$$C_{16}H_5NO_4 + 3HS = C_{16}H_6NO_2S_2 + 2HO + S.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0344-2 DFG

Behandelt man das Sulfésatyd mit Kali, so verwandelt es sich in Indin, $C_{32}H_{10}N_2O_4$, welches auf Zusatz von Alkohol als ein schön dunkelrothes Pulver ungelöst zurückbleibt und in Wasser ganz unlöslich ist:

$$2(C_{16}H_6NO_2S_2) + 2KO = C_{32}H_{10}N_2O_4 + 2HO + 2KS_2.$$

Das Isatin, sowie in gleicher Weise die daraus durch Substitution abgeleiteten Verbindungen vereinigen sich mit zweifachschwefligsauren Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen.

Das isatin-schwefligsaure Kali, $KO.C_{16}H_5NO_4.2SO_2$, wird leicht durch Einleiten von schwefliger Säure in einer Lösung von Isatin in Kali erhalten. Es krystallisirt in schwach gelbgefärbten Blättchen. Durch Salzsäure wird nach kurzer Zeit Isatin daraus abgeschieden.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Isatin unter Entwickelung von Wasserstoff Anilin:

$$C_{16}H_5NO_4 + 4(KO.HO) = C_{12}H_7N + 4(KO.CO_2) + 2H.$$

Isatinamide.

514. Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Isatin entsteht eine Anzahl von Verbindungen, welche die Elemente von 1, 2 oder 3 Aeq. Isatin und 1 oder 2 Aeq. Ammoniak minus Wasser enthalten; je nach der Concentration des Ammoniaks wechseln diese Producte. Wir erwähnen sie als ein Beispiel der Mannigfaltigkeit chemischer Verbindungen, die durch Vereinigung zweier Körper entstehen.

Isatinamid, $C_{16}H_6N_2O_2$. Um diese, auch Imesatin genannte Verbindung darzustellen, leitet man in eine kochende alkoholische Lösung von Isatin trocknes Ammoniakgas, sättigt zuletzt in der Kälte den Alkohol mit Ammoniak, worauf nach einiger Zeit das Isatinamid in dunkelgelben rechtwinkligen Prismen anschiesst. Am leichtesten erhält man es aber, wenn man in ein Gemenge von Isatin und Aether Ammoniak einleitet und zuletzt die Lösung verdunstet. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, aber leicht in kochendem Alkohol. Bei dem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich unter Entwickelung von Ammoniak und anderen Producten.

Chlorisatin und Bichlorisatin verhalten sich gegen Ammoniak in gleicher Weise.

Isatinaminsäure (Isamsäure), $HO.C_{32}H_{12}N_3O_7$. Auch diese Säure bildet sich bei der Behandlung von Isatin mit wässerigem Ammoniak, besser stellt man sie durch Erhitzen des isatinsauren Ammoniaks dar. Zu diesem Zwecke setzt man zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0345-8 DFG

einer weingeistigen Lösung von isatinsaurem Kali schwefelsaures Ammoniak, wobei sich schwefelsaures Kali abscheidet, und dampft die Lösung ein. Es bleibt hierbei isatinaminsaures Ammoniak zurück, welches man mit Salzsäure zersetzt.

Die Isatinaminsäure bildet prächtig rothe Blättchen, ähnlich wie Jodquecksilber; sie löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol, leicht in Aether. Durch Säuren wird sie beim Kochen in Isatin und Ammoniak zerlegt. Die Entstehung der Säure aus Isatinsäure und Ammoniak erklärt die Gleichung:

$$2(C_{16}H_7NO_6) + NH_3 = C_{32}H_{13}N_3O_6 + 4HO.$$

Die Säure bildet mit 1 Aeq. Basis meist lösliche Salze.

Isamid, $C_{32}H_{14}N_4O_6$. Erhitzt man das isatinaminsaure Ammoniak stark, so verwandelt es sich unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Isamid:

$$NH_4O . C_{32}H_{12}N_3O_7 = C_{32}H_{14}N_4O_6 + 2HO.$$

Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei längerer Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin. Es ist ein schön gelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Beim längeren Kochen mit Wasser verwandelt es sich indessen in isatinaminsaures Ammoniak und löst sich somit auf.

Imasatin, $C_{32}H_{11}N_3O_6$. Man erhält dasselbe durch Einleiten von Ammoniak in eine weingeistige Lösung von Isatin, in welcher noch gepulvertes Isatin vertheilt ist, worauf zuerst eine völlige Lösung stattfindet, nach einigen Tagen aber sich Krystalle abscheiden. Das Imasatin ist graugelblich, in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$2(C_{16}H_5NO_4) + NH_3 = C_{32}H_{11}N_3O_6 + 2HO.$$

Weder durch Einwirkung von Säuren noch Alkalien kann man daraus wieder Isatin erhalten.

Isatimid, $C_{48}H_{17}N_5O_8$. Mit Weingeist befeuchtetes Isatin verwandelt sich bei der Einwirkung von Ammoniak unter gewissen, nicht genau bekannten Umständen in ein gelbes krystallinisches Pulver von Isatimid, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist, in ammoniakhaltigem Alkohol aber beim Kochen sich leicht löst. Durch Säuren wird es in Isatin und Ammoniak zerlegt. Seine Bildung und Zersetzung geschieht nach der Gleichung:

$$3(C_{16}H_5NO_4) + 2NH_3 = C_{48}H_{17}N_5O_8 + 4HO.$$

Verwandlungen des Indigblaus durch Alkalien.

515. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge löst sich gepulverter Indigo mit gelbrother Farbe auf, und beim Erkalten er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0346-3 DFG

starrt die Flüssigkeit zu einem Brei von chrysanilsaurem Kali. Zersetzt man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die Chrysanilsäure, die in Alkohol und Aether löslich ist; sie zersetzt sich übrigens leicht und man kennt daher ihre Zusammensetzung nicht.

Verdünnt man die Lösung von Indigo in kochender concentrirter Kalilauge mit Wasser, so scheidet sich Indigblau ab. Nach längerem Kochen bei Zutritt der Luft, schneller wenn man Braunstein zusetzt, findet dies nicht mehr statt, und die Flüssigkeit enthält nun anthranilsaures Kali gelöst.

Anthranilsäure, $HO.C_{14}H_6NO_3$. Die Bildung dieser Säure aus Indigblau erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 2HO + 4O = C_{14}H_7NO_4 + 2CO_2.$$

Hat man Indigblau mit Kali und Braunstein längere Zeit gekocht, so sättigt man die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure, dampft sie ein, und löst durch kalten Weingeist das anthranilsaure Kali auf, woraus man durch Zusatz einer Säure die Anthranilsäure in gelblichen glänzenden Blättchen krystallisirt erhält. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmilzt bei 155° und sublimirt ähnlich wie Benzoësäure. Beim raschen Erhitzen (am besten gemengt mit Glas oder Sand) zerfällt sie in Kohlensäure und Anilin:

$$C_{14}H_7NO_4 = C_{12}H_7N + 2CO_2.$$

Mit 1 Aeq. Metalloxyd bildet die Anthranilsäure krystallisirbare Salze, welche meist in Wasser löslich sind.

Mit dem Namen Benzaminsäure hat man eine der Anthranilsäure gleich zusammengesetzte und in den Eigenschaften sehr ähnliche Säure bezeichnet, welche durch Behandlung von Nitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff entsteht:

$$C_{14}H_5N_2O_8 + 6HS = C_{14}H_7NO_4 + 4HO + 6S.$$

Die Anthranilsäure liefert bei der Behandlung mit salpeteriger Säure Salicylsäure ($C_{14}H_7NO_4 + NO_3 = C_{14}H_6O_6 + HO + 2N$), was mit der Benzaminsäure nicht der Fall ist. Letztere Säure zerfällt beim Erhitzen nicht in Anilin und Kohlensäure. Ein dritter diesen beiden isomerer Körper ist das Salicylamid, das man durch Erhitzen von salicylsaurem Ammoniak erhält: $NH_4O.C_{14}H_5O_5 = C_{14}H_7NO_4 + 2HO$. Das Salicylamid besitzt gleichfalls die Eigenschaften einer Säure, zerfällt aber schon beim Kochen mit Salzsäure in Ammoniak und Salicylsäure.

Beim Erhitzen von Indigblau mit festem Kalihydrat auf 300°

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0347-9 DFG

erhält man unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniak Salicylsäure (und Ameisensäure?):

$$C_{16}H_5NO_2 + 8HO = C_{14}H_6O_6 + NH_3 + C_2H_2O_4 + 2H.$$

Durch Chlor oder Brom wird trocknes Indigblau nicht angegriffen, aber mit Wasser befeuchtet, wird es schnell zerstört. Hierbei entstehen vielerlei Producte, nämlich bei Anwendung von Chlor: Chlorisatin, Bichlorisatin, Trichlorphenylsäure, Trichloranilin u. s. w. Man kann annehmen, dass Chlor mit den Bestandtheilen des Wassers oxydirend wirkt, wodurch Isatin entsteht, welches indessen gleichzeitig durch weiteres Chlor in Chlorisatin und Bichlorisatin verwandelt wird. Die durch Chlor, Brom und Salpetersäure aus Indigo entstehenden Producte vergleichen sich in folgender Weise:

Durch Chlor.		Durch Brom.	
Chlorisatin	$C_{16}H_4ClNO_4$	Bromisatin	$C_{16}H_4BrNO_4$
Bichlorisatin	$C_{16}H_3Cl_2NO_4$	Bibromisatin	$C_{16}H_3Br_2NO_4$
Trichlorphenyls.	$C_{12}H_3Cl_3O_2$	Tribromphenyls.	$C_{12}H_3Br_3O_2$
Trichloranilin	$C_{12}H_4Cl_3N$	Tribromanilin	$C_{12}H_4BrN$

Durch Salpetersäure:

Isatin	$C_{16}H_5NO_4$
Nitrosalicylsäure (Anilsäure)	$C_{14}H_5XNO_4$,
Trinitrophenylsäure	$C_{12}H_3X_3O_2$.

Chlorophyll oder Blattgrün.

516. Der allgemein verbreitetste Farbstoff, nämlich der in den grünen Theilen der Pflanzen, namentlich den Blättern vorkommende grüne Stoff, Chlorophyll genannt, ist nur sehr unvollständig bekannt. Man kann es aus den grünen Pflanzentheilen, worin es in Zellen als Flüssigkeit eingeschlossen oder in Körnern abgelagert ist, mittelst Aether ausziehen, und durch Verdunsten daraus mit anderen Stoffen gemengt erhalten, von denen man es zum Theil durch Behandlung mit Alkohol trennt. Das Blattgrün löst sich mit grasgrüner Färbung auf und wird auch durch Eindampfen wieder gewonnen. Zur weiteren Reinigung hat man es noch in concentrirter Salzsäure gelöst, durch Wasser wieder gefällt, endlich noch in starker Kalilauge aufgelöst und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0348-5 DFG

durch Essigsäure wieder abgeschieden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese kräftig wirkenden Mittel Veränderungen des ursprünglichen Stoffs bewirkt haben.

Auf die angeführte Weise erhält man das Blattgrün als eine dunkelgrüne, erdige Masse, die eine Temperatur von 200° erträgt, ohne zu schmelzen oder zersetzt zu werden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sowie auch in Aether, concentrirten Säuren und Alkalien. Seine Zusammensetzung ist unbekannt, doch soll es Stickstoff enthalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0349-3

X. Indifferente krystallisirbare Stoffe.

517. Eine Anzahl krystallisirbarer, indifferenter Stoffe, die keinen ausgeprägten Charakter an sich tragen, oder zum Theil noch so wenig genau bekannt sind, dass man ihren Platz in dem System nicht bestimmt bezeichnen kann, nennt man gewöhnlich Bitterstoffe, andere Süssstoffe, weil der Geschmack die erste hervorstechende Eigenschaft derselben ist. Wir werden in dem Folgenden einige derselben näher beschreiben.

Mannit: $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_6H_7O_6$.

518. Der Mannit oder Mannazucker ist ein im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommender Stoff. Sehr reichlich findet er sich in der Manna, die man bekanntlich durch Eintrocknen des Saftes gewinnt, welcher aus Einschnitten in die Rinde der Mannaesche (*Fraxinus Ornus*) ausfliesst. Der Mannit findet sich auch in dem ausgeschwitzten Saft vieler anderer Pflanzen, z. B. der Kirsch- und Aepfelbäume, der Lerche, der Linden, in vielen Schwämmen und Seegräsern. Er lässt sich auch künstlich aus Zucker gewinnen, da sich bei der schleimigen Gährung, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers stets eine gewisse Menge von Mannit bildet. Die Art und Weise, wie dies geschieht, ist nicht erklärt.

Man gewinnt den Mannit am leichtesten aus der Manna. Man löst diese in ihrem halben Gewicht kochenden Wassers, klärt durch Eiweiss und colirt durch ein wollenes Tuch. Die beim Erkalten fest werdende Masse wird ausgepresst, und durch wiederholtes Vertheilen in kaltem Wasser und Abpressen zuletzt farblos erhalten. Im Kleinen ist es besser, die Manna mit kochendem Alkohol zu behandeln, wobei der Mannit beim Erkalten auskrystallisirt.

Der Mannit krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, oder in feinen seideglänzenden Nadeln. Er löst sich in 5 Thln.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0350-4

kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Wasser; in kaltem Alkohol ist er schwierig löslich, leicht in kochendem, nicht in Aether. Er besitzt einen schwach süssen Geschmack, unterscheidet sich aber von den Zuckerarten dadurch, dass er, mit Hefe versetzt, nicht gährt, und in alkalischer Lösung auf Zusatz von Kupfervitriol auch beim Kochen kein Kupferoxydul abscheidet, sondern nur eine tief blaue Flüssigkeit liefert. Er wirkt nicht circularpolarisirend.

Der Mannit wird als gelindes Abführungsmittel angewendet.

Mit Bleioxyd vereinigt sich der Mannit zu einer krystallinischen Verbindung, $4\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$, die man auf Zusatz von Mannit zu einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd erhält.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Mannit ohne Färbung auf, indem Mannit-Schwefelsäure, $3\,HO\,.\,6\,SO_3\,.\,C_{12}H_{11}O_9$, entsteht, welche mit 3 Aeq. Metalloxyd lösliche, neutrale Salze bildet, die nur schwierig krystallisiren. Die freie Säure zerfällt leicht in Mannit und Schwefelsäure.

Durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erleidet der Mannit eine interessante Verwandlung. Löst man denselben in concentrirter Salpetersäure (von 1,5 specif. Gew.) und setzt hierauf Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein farbloser, krystallinischer Stoff, Nitromannit, $C_{12}H_8X_6O_{12}$, aus:

$$C_{12}H_{14}O_{12} + 6\,(HO\,.\,NO_5) = C_{12}H_8N_6O_{36} + 12\,HO.$$

Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in kochendem Alkohol und in Aether leicht auf, woraus er in feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt er unzersetzt, stärker erhitzt verbrennt er mit schwacher Verpuffung.

Durch einen kräftigen Schlag entzündet er sich und verbrennt unter heftigem Knall. Man hat ihn als Ersatzmittel des Knallquecksilbers in Zündhütchen mit Vortheil angewendet. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff lässt sich der Nitromannit wieder in Mannit zurückführen.

Beim Erhitzen schmilzt der Mannit leicht und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Hinterlassung von wenig Kohle. Mit Salpetersäure gekocht liefert er Zuckersäure und Oxalsäure.

Dulcit: $C_{12}H_{14}O_{12}$.

519. Eine aus Madagascar stammende, ihrer Herkunft nach sonst unbekannte Substanz, enthält einen mannitartigen Stoff, den man Dulcose oder Dulcit genannt hat. Er bildet grössere

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0351-0 DFG

Krystalle des monoklinometrischen Systems, die schwach süss schmecken, bei 190° schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist fast unlöslich in siedendem Weingeist und wird nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt. Im Uebrigen verhält er sich dem Mannit gleich, ist namentlich nicht gährungsfähig und wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

Quercit: $C_{12}H_{12}O_{10}$.

520. Es ist ein in den Eicheln enthaltener, süss schmeckender Stoff. Er krystallisirt in farblosen, schönen Prismen, schmilzt bei 235° unter Ausstossung eines krystallinisch sich verdichtenden Dampfes. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert er nur Oxalsäure; mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt er sich zu einer gepaarten Säure, die mit Kalk ein lösliches, unkrystallinisches Salz liefert. Mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man Nitroquercit, eine wie Nitromannit detonirende Verbindung, die aber nicht krystallisirt, sondern harzartig erscheint. Im Uebrigen gleichen die Reactionen des Quercits denen des Mannits; beide unterscheiden sich ihren Formeln nach durch 2 Aeq. Wasser.

Inosit: $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$.

521. Dieser seiner Zusammensetzung nach mit den Kohlenhydraten übereinstimmende Stoff, welcher aber von ihnen wesentlich dadurch unterschieden ist, dass er mit Säuren nicht in Traubenzucker verwandelt werden kann, kommt in dem Muskelfleisch, besonders in dem Herzmuskel vor. Der wässerige Auszug des Fleisches wird eingedampft und nachdem die Krystalle von Kreatin (414.) abgeschieden sind, mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, wobei zuerst schwefelsaures Kali, später Inosit auskrystallisirt. Er bildet monoklinometrische, meist blumenkohlartig gruppirte farblose Krystalle, die bei 100° 4 Aeq. Krystallwasser (nach obiger Formel) verlieren und in höherer Temperatur unzersetzt schmelzen. Sein Aequivalent ist unbekannt, so dass daher ebenso $C_6H_6O_6 + 2HO$ oder andere Formeln seine Zusammensetzung ausdrücken. Er ist der geistigen Gährung nicht fähig. Dampft man Inosit mit Salpetersäure bis fast zur Trockne, setzt dann Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdunstet abermals, so entsteht eine lebhaft rosenrothe Färbung, welche man als Reaction auf Inosit benutzen kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0352-6 DFG

Sorbin: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_6H_6O_6$.

522. Man hat diesen zuckerartigen Stoff aus dem Saft der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) erhalten, nachdem er mehrere Monate in offenen Gefässen aufbewahrt worden war. Aus dem zur Trockne eingedampften Syrup scheiden sich dunkel gefärbte Krystalle ab, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhält. Es sind farblose und durchsichtige Krystalle (Octaëder des rhombischen Systems), die zwischen den Zähnen krachen und wie Rohrzucker süss schmecken. In Wasser sind sie sehr leicht löslich (in ½ Thl.), in Alkohol aber nur wenig. Eine mit Kali alkalisch gemachte Lösung färbt sich auf Zusatz von Kupferlösung tief blau und scheidet beim Stehen oder Erwärmen Oxydul ab. Durch Alkalien wird das Sorbin gelb gefärbt und beim Erhitzen riecht es wie Zucker. Von diesem unterscheidet es sich aber wesentlich dadurch, dass es, mit Hefe versetzt, nicht gährt. Es dreht die Polarisationsebene stark nach links. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es keinen Traubenzucker, gehört also nicht zu den Kohlenhydraten. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert eine braune, unkrystallinische Masse von saurer Reaction (Sorbinsäure). Sorbin giebt auf Zusatz von Bleizuckerlösung und Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6H_4O_4 . 2PbO$.

Athamanthin: $C_{24}H_{15}O_7$.

523. Der ätherische Auszug der *Athamantha Oreoselinum* hinterlässt das Athamanthin als ein Oel, das nach einiger Zeit krystallisirt. Es bildet farblose, vierseitige Prismen, schmilzt bei 79°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine krystallinische Verbindung. Beim Kochen mit Säuren oder mit Alkalien wird es in der Wärme in Valeriansäure und Oreoselon, $C_{14}H_5O_3$, zerlegt:

$$C_{24}H_{15}O_7 = C_{14}H_5O_3 + C_{10}H_{10}O_4.$$

Das Oreoselon bildet farblose Krystalle, ohne Geruch und Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich sind. Es ist nicht flüchtig. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt es 1 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Oreoselin, $C_{14}H_6O_4$, welches gleichfalls krystallisirt und in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Peucedanin: $C_{24}H_{12}O_6$.

524. Es wird aus der Wurzel von *Peucedanum officinale* durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0353-2

Ausziehen mit Weingeist erhalten. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen und schmilzt bei 75°. Es verhält sich sonst dem Athamanthin ähnlich. Von Kali wird es gelöst und durch Säuren wieder gefällt.

Pikrotoxin: $C_{20}H_{12}O_8$.

525. Dieser in den Kokkelskörnern vorkommende Stoff wird durch Ausziehen mit Weingeist und Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten. Es bildet farblose durchsichtige Blättchen von unerträglich bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem, besonders aber in Alkohol und in Aether. Es ist äusserst giftig und wirkt in geringerer Menge Schwindel erregend.

Aloïn: $C_{34}H_{18}O_{14} + HO$.

526. In der Barbadoes-Aloë kommt ein krystallinischer Stoff vor, welchen man durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung im luftleeren Raum in farblosen sternförmig gruppirten Nadeln erhält. Er ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme; die Lösungen schmecken erst süsslich, dann bitter. Beim Kochen mit Säuren und mit Alkalien wird er in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Bei 100° verlieren die Krystalle 1 Aeq. Wasser und in höherer Temperatur schmelzen sie und verwandeln sich in ein braunes Harz. Mit Brom in wässeriger Lösung zusammengebracht, erhält man Bromaloïn, $C_{34}H_{15}Br_3O_{14}$, welches in gelben Nadeln aus Alkohol krystallisirt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert die Aloë interessante Producte, welche wir etwas näher betrachten wollen.

Chrysamminsäure: $HO.C_{14}HN_2O_{11} = HO.C_{14}HX_2O_3$. Beim Kochen von Aloïn mit starker Salpetersäure, oder einfacher noch, unmittelbar durch Kochen von Aloë mit Salpetersäure, Einengen der Lösungen und Neutralisation mit kohlensaurem Kali scheidet sich chrysamminsaures Kali ab, welches in kochendem Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt wird. Die Chrysamminsäure scheidet sich hierbei als ein grünlichgelbes, aus glänzenden Schüppchen bestehendes Pulver ab. Sie ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich, doch färbt sich das Wasser purpurroth und erhält einen bitteren Geschmack. In Alkohol und Aether, sowie in starken Säuren ist sie löslicher. Bei dem Erhitzen schmilzt sie und verpufft heftig unter Feuererscheinung. Die Chrysamminsäure liefert mit 1 Aeq. Metalloxyd

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0354-7 DFG

neutrale Salze, die alle schwer löslich sind und meist in kleinen goldgrün glänzenden Nadeln krystallisiren.

Das chrysamminsaure Kali, $KO.C_{14}HN_2O_{11}$, bildet goldgrüne Blätter, oder bei raschem Erkalten der Lösung ein carminrothes krystallinisches Pulver, das in Wasser äusserst schwer löslich ist.

Die Chrysamminsäure erleidet durch Behandlung mit Ammoniak eine Veränderung. Kocht man die Säure mit wässerigem Ammoniak, so scheidet die purpurrothe Lösung bei dem Erkalten metallisch grün glänzende Nadeln von Chrysamminamid aus. Durch Säure wird aus der Lösung dieser Krystalle ein mit dunkelolivengrüner Farbe krystallisirender Körper abgeschieden, welchen man Amidochrysamminsäure genannt hat. Durch Salpetersäure wird dieser Körper wieder in Chrysamminsäure übergeführt. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist nicht bestimmt bekannt, so dass man die Entstehung noch nicht erklären kann.

Die Chrysamminsäure löst sich beim Kochen mit Schwefelkalium unter intensiv blauer Färbung auf, und beim Erkalten scheidet sich Hydrochrysamid, $C_{14}H_6N_2O_6$, in Krystallen aus, welche in durchfallendem Licht blau, in reflectirtem Licht kupferroth erscheinen. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, entwickelt violette Dämpfe und erleidet eine Zersetzung. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, ohne jedoch wieder Chrysamminsäure zu bilden.

Olivil: $C_{28}H_{18}O_{10}$.

527. Das aus Olivenbäumen ausfliessende Gummi giebt an kochenden Alkohol einen Stoff ab, welcher sich bei dem Erkalten in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet. Er schmilzt bei 118° und erstarrt beim Erkalten zu einer harzartigen Masse; in höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser und Aether ist er wenig löslich, leicht in Alkohol und in Alkalien; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe auf.

Columbin: $C_{42}H_{22}O_{14}$.

528. Es findet sich in der Columbowurzel neben Berberin und Columbosäure. Man zieht die Columbowurzel mit Weingeist aus, dampft die Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die erhaltene Lösung mit Aether, welcher das Columbin der wässerigen Lösung entzieht und dasselbe beim Ver-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0355-3 DFG

dunsten in farblosen Krystallen hinterlässt. Es schmeckt stark bitter, ist in kaltem Wasser unlöslich und schwer löslich in Weingeist.

Santonin: $C_{30}H_{18}O_6$.

529. Es findet sich in den Blumenköpfchen von *Artemisia Santonica*, dem sogenannten Wurmsamen, aus denen man es durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure darstellt. Es krystallisirt in flachen sechsseitigen Säulen, die farb- und geruchlos sind und schwach bitter schmecken. Es schmilzt bei 168° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur sublimirt es zum Theil unzersetzt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es soll der wirksame Bestandtheil der Wurmsamen sein. Das Santonin zeigt schwachsaure Eigenschaften und löst sich in Alkalien zu leicht zersetzbaren salzartigen Verbindungen auf, die durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und in absolutem Alkohol löslich sind. Das Santonin-Natron, $NaO . C_{30}H_{18}O_6 + 8HO$, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Tafeln. Beim Kochen der Lösung wird Santonin abgeschieden.

Apiïn: $C_{24}H_{14}O_{13}$.

530. Es kommt in der Petersilie (*Apium petroselinum*) vor. Man zieht die Pflanze mit kochendem Wasser aus, sammelt die beim Erkalten sich bildende grüne Gallerte und kocht sie mit Weingeist aus, wobei das Apiïn bei dem Erkalten gallertartig niederfällt und durch Behandlung mit Aether von Chlorophyll befreit wird.

Nach dem Trocknen ist das Apiïn ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser äusserst wenig, viel leichter in kochendem Wasser löslich ist und bei dem Erkalten als eine Gallerte sich ausscheidet. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul giebt es, selbst in verdünnter Lösung, eine blutrothe Färbung. Beim längeren Kochen mit Wasser verliert das Apiïn die Fähigkeit zu gelatiniren, und bei dem Erkalten scheidet sich ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{24}H_{16}O_{15}$ ab. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Apiïn bei längerem Kochen in einen in Flocken sich abscheidenden Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{10}O_9$ verwandelt. Ob dabei gleichzeitig Zucker entsteht, ist nicht bestimmt erwiesen, aber wahrscheinlich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0356-9 DFG

Glycyrrhizin: $C_{36}H_{24}O_{14}$.

531. Dieser Körper findet sich in dem Süssholz (der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra*). Man kocht die Wurzel mit Wasser aus, fällt durch Zusatz von Bleiessig, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und dampft die vom Schwefelblei getrennte Lösung ein. Es ist ein hellgelbes, glänzendes, amorphes Pulver, das bei 200° zu einer dunkelbraunen Masse schmilzt und sich in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich, schmeckt süss, hintennach kratzend. Es vereinigt sich mit Basen und mit Säuren. Seine Lösung giebt daher mit Chlorbarium einen Niederschlag, welcher Baryt enthält, und es wird gleichfalls durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung gefällt. Es ist der geistigen Gährung nicht fähig und ohne Wirkung auf polarisirtes Licht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0357-5 DFG

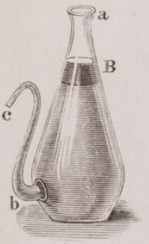
XI. Aetherische Oele.

532. Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man eine Anzahl indifferenter organischer Stoffe, welche bei der gewöhnlichen Temperatur meistens flüssig, seltener fest sind, und in letzterem Falle beim Erhitzen leicht und unzersetzt schmelzen, für sich ohne Zersetzung flüchtig sind, und auch beim Erhitzen mit Wasser mit den Dämpfen desselben übergehen. Sie besitzen einen starken, theils angenehmen, theils widrigen Geruch, und einen brennenden Geschmack. In Wasser sind sie kaum löslich, doch ertheilen sie demselben ihren Geruch, aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten Oelen, lösen sie sich leicht auf.

Sie kommen fast ausschliesslich in den Pflanzen vor und werden aus ihnen gewonnen, indem man die ölreichen Pflanzentheile mit Wasser in Destillirblasen zum Kochen erhitzt, wobei mit den Wasserdämpfen das flüchtige Oel übergeht. Das milchige Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, von welchen die untere meistens aus wenig Oel enthaltendem Wasser, die obere aus dem ätherischen Oel besteht, das man abnimmt.

Um die leichten Oele von dem Wasser zu scheiden, wendet man die sogenannten Florentiner Flaschen (Fig. 34) an. Diese sind conisch geformt und haben unten eine Seitenröhre *bc*, welche nicht ganz so hoch als die Flasche reicht und oben bei *c* gebogen ist. Das bei der Destillation übergehende Gemenge von Oel und Wasser sammelt sich in der Flasche durch die Oeffnung *a* an; das Oel schwimmt oben bei *B*, das Wasser sinkt zu Boden und läuft zuletzt durch den Schnabel bei *c* ab. Hat sich eine genügende Menge von Oel gesammelt, so nimmt man es mit der Pipette ab.

Fig. 34.



Gewöhnlich ist das hierdurch erhaltene

flüchtige Oel ein Gemenge mehrerer organischer Stoffe; erhitzt man es für sich, so destillirt zu Anfang ein Kohlenwasserstoff über; der Siedepunkt steigt aber allmälig, und es geht später neben dem Kohlenwasserstoff ein auch Sauerstoff enthaltendes Oel über, welches man durch fractionirte Destillation trennen kann. Einige ätherische Oele bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Setzt man die ätherischen Oele einer niedrigen Temperatur aus (z. B. 0°), so scheidet sich oft ein fester, krystallinischer Stoff aus ihnen ab, der den allgemeinen Namen Stearopten erhält, während der flüssig bleibende Theil Eläopten genannt wird. Zuweilen unterscheiden sich beide nicht in ihrer Zusammensetzung, wohl aber in ihren Eigenschaften; in anderen Fällen sind sie auch verschieden zusammengesetzt. Die unvermengt mit Eläoptenen vorkommenden Stearoptene nennt man auch Camphorarten, besonders die sauerstoffhaltigen.

Eine Anzahl ätherischer Oele, oder diesen nahestehender Stoffe, entsteht bei manchen chemischen Processen, besonders bei der trocknen Destillation organischer Körper, sowie durch Gährungsprocesse. Wir bringen die ätherischen Oele in drei Abtheilungen: 1. Kohlenwasserstoffe, 2. sauerstoffhaltige und 3. schwefelhaltige Oele.

---

1. Kohlenwasserstoffe.

533. Die sauerstoff- und schwefelfreien ätherischen Oele besitzen ein geringeres specifisches Gewicht und einen niedrigeren Siedepunkt, als die sauerstoffhaltigen Oele, mit welchen sie häufig gemengt vorkommen. Der beste Weg, um aus solchen Gemengen das sauerstofffreie Oel für sich zu gewinnen, besteht darin, dass man das sauerstoffhaltige Oel zerstört, was meistens durch Erwärmen mit Kalihydrat gelingt, wodurch die letzteren in organische Säuren verwandelt werden, die beim Kali hinterbleiben, während der Kohlenwasserstoff unverändert überdestillirt. Die meisten dieser Kohlenwasserstoffe enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wie 5 C : 4 H, doch wird ihre chemische Formel theils durch $C_{10}H_8$, theils durch $C_{20}H_{16}$ oder andere Multipla dargestellt. Man nennt diese Gruppe der ätherischen Oele im Allgemeinen Camphene. Viele derselben sind indessen auch in engerem Sinne isomer, und unterscheiden sich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0359-9 DFG

oft nur durch den Geruch oder verschiedene Wirkung auf polarisirtes Licht. Mit Jod zusammengebracht, findet unter lebhafter Erwärmung mit einer Art Verpuffung eine Einwirkung statt, wobei ein Theil des Wasserstoffs durch Jod substituirt wird.

Camphene.

Terpentinöl: $C_{20}H_{16}$.

534. Die aus Einschnitten in die Rinde verschiedener Nadelhölzer (besonders von *Pinus*, *Abies*) ausfliessende zähe Flüssigkeit, die man Terpentin nennt, ist ein Gemenge von Terpentinöl mit harzartigen Stoffen, welche durch Destillation mit Wasser geschieden werden. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Oel, welches sich bei Condensation des Dampfes abscheidet und auf dem Wasser schwimmt. Dieses Oel ist kein Gemenge verschiedenartiger Stoffe, sondern besteht seiner ganzen Menge nach aus einem gleichartigen Stoffe.

Das Terpentinöl ist eine farblose dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch; sein specifisches Gewicht ist 0,890. Es siedet bei 156° und seine Dampfdichte beträgt 4,698. In Wasser ist es fast unlöslich, doch nimmt dasselbe den Geruch des Oels an; in wässerigem Alkohol ist es wenig löslich, leicht in concentrirter Essigsäure, in jedem Verhältnisse mischbar mit absolutem Alkohol, Aether oder fetten Oelen. Es löst Schwefel in grosser Menge auf, auch Phosphor und viele andere in Wasser und Alkohol unlösliche Stoffe werden von Terpentinöl aufgenommen. Das Terpentinöl dreht die Polarisationsebene links. Durch wiederholte Destillation, besonders unter stärkerem Drucke, als dem gewöhnlichen Luftdruck, verändert das Terpentinöl seine Eigenschaften, namentlich steigt sein Siedepunkt, und seine Wirkung auf das polarisirte Licht verändert die Intensität. Selbst das aus verschiedenen Pinusarten dargestellte Terpentinöl, wie es im Handel vorkommt, zeigt solche Unterschiede.

Terpin: $C_{20}H_{16} + 4HO$.

535. Wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung steht, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche man früher Terpentinölhydrat nannte. In ansehnlicher Menge kann man diese Krystalle leicht erhalten, wenn man 8 Thle.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0360-0 DFG

Terpentinöl, 2 Thle. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und 1 Thl. Weingeist in einer Flasche mischt und unter wiederholtem Schütteln einige Zeit stehen lässt. Es scheiden sich hierbei, besonders im Sonnenlicht schnell, grosse, farblose und durchsichtige rhombische Krystalle ab, die in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Oelen, löslich sind.

Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{20}H_{16} + 6HO$ darstellen. Sie schmelzen schon unter 100° und verlieren dabei, sowie auch im leeren Raum, 2 Aeq. Wasser. Die wasserfreie Verbindung, $C_{20}H_{20}O_4$, schmilzt erst bei 103° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die nach einiger Zeit krystallisirt. Sie lässt sich in einem Gasstrom unzersetzt verflüchtigen.

Terpinol, $C_{20}H_{17}O$. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Terpin in Wasser eine geringe Menge Chlorwasserstoffsäure und erwärmt zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit durch die Ausscheidung von Terpinol, das in feinen Tropfen in der Flüssigkeit vertheilt ist. Das Terpinol, dessen Bildung durch Austreten von 3 Aeq. Wasser aus 1 Aeq. Terpin stattfindet, besitzt einen angenehmen Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,852, sein Siedepunkt 168°.

536. Chlorwasserstoffsaures Terpentinöl. Leitet man gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Terpentinöl, so wird eine grosse Menge davon absorbirt: die Flüssigkeit erwärmt sich und scheidet bei dem Erkalten eine Masse von Krystallen ab, während ein Theil stets flüssig bleibt. Presst man die Krystalle ab und löst sie in kochendem Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Nadeln von der Formel $C_{20}H_{16}.HCl$ ab. Es ist dies das salzsaure Terpentinöl, auch künstlicher Campher genannt, weil es einen campherartigen Geruch besitzt. Es dreht die Polarisationsebene links, schmilzt bei 150° und siedet bei 170° unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, ohne Reaction auf Lackmus; mit kohlensaurem Natron zusammengebracht, erleidet es keine Veränderung; leitet man es aber in Dampfform über auf 160° bis 200° erhitzten Kalk, so tritt Chlorwasserstoffsäure aus und es destillirt ein Kohlenwasserstoff über, welcher in Bezug auf Zusammensetzung, specifisches Gewicht und Siedepunkt von dem ursprünglichen Terpentinöl nicht verschieden ist, aber sich von demselben dadurch unterscheidet, dass er nicht auf polarisirtes Licht wirkt. Man hat diesen Kohlenwasserstoff Camphilen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0361-6

genannt. Mit Chlorwasserstoff vereinigt er sich wieder zu einer krystallisirbaren Verbindung, welche, mit Ausnahme des Rotationsvermögens, alle Eigenschaften des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls besitzt.

Das mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Terpentinöl krystallisirt, wie erwähnt, nur zum Theil, ein anderer Theil bleibt auch beim starken Abkühlen flüssig. Diese Flüssigkeit besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die Krystalle. Leitet man die Dämpfe dieser Flüssigkeit über erhitzten Kalk, so erhält man abermals ein dem Terpentinöl ähnliches Oel, welches aber auf polarisirtes Licht nicht wirkt und mit Chlorwasserstoff wieder eine flüssige Verbindung liefert. Man hat diese dritte isomere Verbindung Terebilen genannt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl langsam Chlorwasserstoffsäure, so dass keine bedeutende Erwärmung eintritt, so bildet sich eine andere Verbindung von der Formel $C_{20}H_{16} + 2HCl$, welche anfangs flüssig ist, an der Luft aber bald fest wird.

Das Terpinol und das Terpin verbinden sich gleichfalls mit Chlorwasserstoffsäure. Leitet man Chlorwasserstoffsäure in Terpinol, so scheiden sich farblose Nadeln von Perlmutterglanz aus, die bei 50° schmelzen und leicht in Alkohol löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20}H_{16} + 2HCl$. Bei der Destillation über Aetzkalk erhält man daraus ein nach Rosmarin riechendes Oel, $C_{20}H_{16}$. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser verwandeln sie sich in Terpinol, $C_{20}H_{17}O$, und Chlorwasserstoffsäure.

537. Das Terpentinöl erleidet beim Zusammenkommen mit concentrirter Schwefelsäure interessante isomere Umwandlungen. Mischt man unter fortwährender Abkühlung Terpentinöl mit $^1/_{20}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure und lässt die Mischung einige Zeit stehen, so erhält man eine rothbraune dicke Flüssigkeit, welche sich zuletzt in zwei Schichten theilt, eine obere dünnflüssige und ölartige, sowie eine schwarze saure Flüssigkeit. Giesst man die obere Flüssigkeit ab und erhitzt sie zum Sieden, so destillirt zuerst ein Oel über, das in Bezug auf Zusammensetzung mit dem Terpentinöl übereinstimmt, sich aber dadurch von demselben und den anderen isomeren Stoffen des Terpentinöls unterscheidet, dass es wie Thymian riecht, sich gegen polarisirtes Licht unwirksam verhält und mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung von der Formel $C_{40}H_{32}.HCl$ bildet. Man hat dieses Oel Tereben genannt. Sein specif. Gewicht ist 0,872; sein Siedepunkt 171°.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0362-1 DFG

Neben dem Tereben ist in dem durch Schwefelsäure veränderten Terpentinöl noch ein anderes Oel enthalten, das man Colophen genannt hat. Bei der Rectification steigt der Siedepunkt zuletzt bis 310°, bei welcher Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, die in durchfallendem Licht farblos, in reflectirtem dagegen blau gefärbt erscheint. Ihr specif. Gewicht beträgt 0,940 bei 9°. Sie wirkt nicht auf die Polarisationsebene. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie eine sehr unbeständige Verbindung, der schon durch kohlensauren Kalk die Säure entzogen wird.

Aehnliche Verbindungen wie mit Chlorwasserstoffsäure gehen alle diese ätherischen Oele auch mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure ein.

Chlor verwandelt sowohl das Terpentinöl als die anderen isomeren Oele in chlorhaltige Substitutionsproducte, welche zähe Flüssigkeiten von campherartigem Geruch darstellen. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{20} \left.\begin{matrix} H_{12} \\ Cl_4 \end{matrix}\right\}$.

Salpetersäure greift das Terpentinöl besonders beim Erwärmen heftig an und bildet eine Anzahl theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Producte. Mit den Wasserdämpfen entweicht hierbei Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure; in der Retorte bleibt Oxalsäure und Terebinsäure, $HO.C_{14}H_9O_7$, welche in geraden vierseitigen Prismen krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol und in Aether löslich ist, und mit den Basen lösliche und krystallisirbare Salze bildet. Beim Erhitzen zerfällt die Säure in Pyroterebinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, und Kohlensäure, welche erstere Säure, als eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird.

Citren oder Citronenöl: $C_{20}H_{16}$.

538. In den Citronenschalen ist ein ätherisches Oel enthalten, welches man durch Auspressen gewinnen kann, sowie auch durch Destillation mit Wasser, in welch letzterem Falle aber das destillirte Oel einen weniger angenehmen Geruch besitzt. Das Citronenöl ist eine farblose Flüssigkeit von 0,847 specif. Gewicht, die bei 165° siedet und den charakteristischen angenehmen Geruch der Citronen besitzt. Es zeigt dieselbe Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie das Terpentinöl, von dem es indessen ausser Anderem, auch dadurch verschieden ist, dass es die Polarisationsebene rechts ablenkt. Mit Salzsäure bildet es eine krystallinische und eine flüssige Verbindung, welche beide die Zusammensetzung $C_{20}H_{16} + 2HCl$ besitzen. Das chlorwasserstoffsaure Terpinol, $C_{20}H_{16} + 2HCl$, welches diesen Verbindungen gleichfalls isomer ist, soll

man mittelst Kalium in Citronenöl überführen können, welches somit aus Terpentinöl künstlich dargestellt wäre. Das chlorwasserstoffsaure Citronenöl liefert übrigens, mit Kalk zerlegt, zwei von dem ursprünglichen Citronenöl verschiedene, isomere Oele, welche man Citril und Citronil genannt hat.

539. Das Bergamottöl und das Pomeranzenöl, die man in gleicher Weise wie das Citronenöl aus den Schalen der Bergamottcitrone und der Orange gewinnt, sind den vorher beschriebenen Oelen in vieler Beziehung ähnlich, sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch und drehen die Polarisationsebene nach rechts. Das Pomeranzenöl soll mit Chlorwasserstoff eine Verbindung von der Formel $3\,C_{20}\,H_{16} + 2\,H\,Cl$ geben.

540. Copaivaöl, $C_{20}\,H_{16}$, wird durch wiederholte Destillation des Copaiva-Balsams mit Wasser als ein farbloses Oel vom Geruch des Balsams und scharfem Geschmack erhalten. Specif. Gewicht = 0,91. Siedepunkt 245—260°.

Mit Chlorwasserstoffsäure liefert es Krystalle von der Formel $C_{20}\,H_{16} + 2\,H\,Cl$, die bei 54° schmelzen und bei 185° sieden.

541. Das Wachholderbeeröl, $C_{20}\,H_{16}$, welches durch Destillation der grünen Beeren mit Salzwasser erhalten wird, besteht aus zwei verschiedenen, aber isomeren Oelen. Es bildet leicht dem Terpin ähnliche Krystalle, $C_{20}\,H_{16} + 4\,H\,O$.

542. Noch viele andere durch Destillation aus Pflanzen erhaltene Oele gehören zu dieser Gruppe der Camphene, von welchen wir bei den aus sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen gemengten Oelen noch einige kennen lernen. Seiner Zusammensetzung nach gehört noch hierher das

Kautschin, $C_{20}\,H_{16}$, welches einen Bestandtheil des bei der trocknen Destillation von Kautschuk erhaltenen Oels bildet und bei 171° siedet; ferner Petrolen, $C_{20}\,H_{16}$, das durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen wird. Es siedet bei 280° und seine Dampfdichte ist doppelt so gross, wie die des Terpentinöls.

Andere Kohlenwasserstoffe.

543. Ausser den Camphenen, die sämmtlich nach der Formel $C_5\,H_4$ zusammengesetzt sind, existirt noch eine grosse Anzahl ätherischer Oele, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in einem anderen Verhältniss enthalten. Wir haben schon viele derselben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0364-3 DFG

näher bei den Stoffen, aus welchen sie entstehen, besprochen, wie z. B. Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5, Methylwasserstoff C_2H_4, Aethylwasserstoff C_4H_6, Amyl $C_{10}H_{11}$ und Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$; die zahlreichen Kohlenwasserstoffe, welche gleiche Aequivalente von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, nämlich:

Methylen (?) . .	C_2H_2,	Caprylen . . .	$C_{12}H_{12}$,
Oelbildendes Gas		Paramylen . . .	$C_{20}H_{20}$,
und Aetherin .	C_4H_4,	Ceten	$C_{32}H_{32}$,
Propylen . . .	C_6H_6,	Metamylen . .	$C_{40}H_{40}$,
Butyren . . .	C_8H_8,	Ceroten	$C_{54}H_{54}$,
Amylen	$C_{10}H_{10}$,	Melen	$C_{60}H_{60}$.

Alle diese homologen Stoffe sind durch die Eigenschaft charakterisirt, mit wasserfreier Schwefelsäure Verbindungen einzugehen, und sie lassen sich auf diese Weise von anderen Kohlenwasserstoffen trennen.

544. Unter den in der Natur vorkommenden Stoffen, welche eine entsprechende Zusammensetzung besitzen, ist zu erwähnen das

Rosenöl, welches durch Destillation der Rosenblätter mit Wasser gewonnen ist. In der Kälte scheidet sich ein krystallinischer Stoff (Rosenölstearopten) aus demselben ab, welcher geruchlos und farblos ist, bei 75° schmilzt, und bei 280 — 300° siedet. Man nimmt die Formel desselben zu $C_{16}H_{16}$ an.

Das Steinöl (*Petroleum*), welches an mehreren Orten, z. B. am caspischen Meer, in China, Persien (bei Baku), Italien (bei Amiano), aus der Erde hervorquillt (gewöhnlich zugleich mit warmem oder kaltem Wasser) ist nicht überall derselben Natur; es enthält oft nicht flüchtige Stoffe beigemengt, von denen es durch Destillation mit Wasser befreit wird. Es hat ein specif. Gewicht von etwa 0,84, riecht eigenthümlich und besteht aus mehreren isomeren Stoffen; durch wiederholte Destillation lässt sich ein schon bei 90° siedender Kohlenwasserstoff n (CH) abscheiden, während die letzten Antheile erst bei 300° übergehen. Es ist indessen noch nicht gelungen, bestimmte charakterisirte Stoffe aus dem Steinöl abzuscheiden. Man wendet es in den Laboratorien zum Aufbewahren von Kalium und Natrium an, wozu es durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium von Wasser gänzlich befreit sein muss. Es wird durch Salpetersäure, Schwefelsäure und andere Stoffe schwieriger als die anderen ätherischen Oele angegriffen.

Naphtalin: $C_{20}H_8$.

545. Das Naphtalin ist ein allgemeines Zersetzungsproduct

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0365-9 DFG

organischer Stoffe, wenn diese starker Glühhitze bei abgehaltener Luft ausgesetzt werden, und zwar nicht nur solcher Stoffe von höherem Aequivalent, sondern selbst der einfachsten, wie Alkohol, Essigsäure u. s. w. In reichlicher Menge tritt es aber besonders bei der trocknen Destillation höher zusammengesetzter Stoffe auf, und es bildet einen Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers, aus dem es leicht in grosser Menge dargestellt werden kann. Bei der Destillation des Theers gehen zuerst leichter flüchtige Oele über, später folgt Naphtalin, welches beim Erkalten erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist, leichter noch durch Sublimation (wobei man ähnlich wie bei der Darstellung der Benzoësäure verfährt) rein erhalten wird.

Das Naphtalin krystallisirt in glänzend weissen rhombischen Blättchen, von eigenthümlichem, haftendem Geruch; es schmilzt bei 79°, siedet bei 212°, sublimirt aber schon in weit niederer Temperatur. (Obgleich es daher fest ist, rechnen wir das Naphtalin zu den ätherischen Oelen, so gut wie die Stearoptene, welche sich aus den ätherischen Oelen abscheiden.) Seine Dampfdichte beträgt 4,53, wonach die durch die Formel $C_{20} H_8$ dargestellte Menge 4 Vol. Dampf bildet. In Wasser ist es unlöslich, Alkohol und noch mehr Aether lösen es leicht auf. Es lässt sich nur schwierig entzünden, und verbrennt mit stark russender Flamme.

546. Das Naphtalin liefert eine Reihe interessanter Producte, von welchen wir einige näher anführen wollen.

Chlorgas wirkt auf Naphtalin lebhaft ein, wobei dieses zuerst schmilzt, bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor aber wieder fest wird. Um die Einwirkung zu Ende zu bringen, muss man zuletzt die Masse erwärmen, während trocknes Chlor im Ueberschuss eingeleitet wird.

Das zuerst gebildete flüssige Product entsteht, seiner Formel nach, durch einfache Aufnahme von 2 Aeq. Chlor, in dem festen dagegen sind 4 Aeq. Chlor, ohne Austritt von Wasserstoff, aufgenommen worden. Ihre Formeln sind also:

$$C_{20} H_8 \cdot Cl_2,$$
$$C_{20} H_8 \cdot Cl_4.$$

Beide Stoffe erleiden durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor weitere Veränderungen; der erste verwandelt sich zuerst in den zweiten, welcher dann mit Chlor einen Theil seines Wasserstoffs auswechselt und so die substituirten Verbindungen erzeugt:

$$C_{20} H_8 Cl_4,$$
$$C_{20} H_7 Cl_5,$$
$$C_{20} H_6 Cl_6.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0366-5 DFG

Alle diese Verbindungen zersetzen sich bei dem Erhitzen, oder leichter noch bei der Behandlung mit Kali, in der Weise, dass Chlorwasserstoff austritt. Die erste Verbindung verliert dabei 1 Aeq. Chlorwasserstoff, die zweite und die daraus abgeleiteten Substitutionsproducte verlieren 2 Aeq. Chlorwasserstoff. Man erhält so:

$$C_{20} H_8 Cl_2 = H Cl + C_{20} H_7 Cl \text{ (Chlornaphtalin)},$$
$$C_{20} H_8 Cl_4 = 2 H Cl + C_{20} H_6 Cl_2 \text{ (Dichlornaphtalin)},$$
$$C_{20} H_7 Cl_5 = 2 H Cl + C_{20} H_5 Cl_3 \text{ (Trichlornaphtalin)},$$
$$C_{20} H_6 Cl_6 = 2 H Cl + C_{20} H_4 Cl_4 \text{ (Tetrachlornaphtalin)}.$$

Die ursprünglichen Verbindungen lassen sich daher als Chlorwasserstoff-Chlornaphtalin oder Di-, Tri-, Tetrachlornaphtalin betrachten. Man kennt indessen noch weitere chlorhaltige Substitutionsproducte. Behandelt man nämlich Trichlornaphtalin anhaltend mit Chlor, so erhält man noch die Verbindungen:

$$C_{20} H_2 Cl_6,$$
$$C_{20} \quad Cl_8,$$

welche beide als gechlorte Naphtaline betrachtet werden können.

Man kennt alle die diesen Chlorverbindungen entsprechenden Bromverbindungen; es sind farblose, fast alle krystallisirbare Stoffe.

547. Man hat auch einige entsprechende Nitroverbindungen durch Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten. Je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration der Säure entstehen hierbei:

Nitronaphtalin . . . . . $C_{20} H_7 X$,
Binitronaphtalin . . . . $C_{20} H_6 X_2$,
Trinitronaphtalin . . . . $C_{20} H_5 X_3$.

Es sind sämmtlich gelb gefärbte, krystallisirende Stoffe. Bei der Einwirkung der Salpetersäure wird aber ein anderer Theil des Naphtalins so zersetzt, dass Sauerstoff aufgenommen wird, wodurch zwei Säuren, nämlich Phtalsäure, $C_{16} H_6 O_8$, und Oxalsäure entstehen: $C_{20} H_8 + 16 O = C_{16} H_6 O_8 + C_4 H_2 O_6$. In gleicher Weise verhalten sich die chlorhaltigen Substitutionsproducte, welche indessen um so schwieriger angegriffen werden, je reicher sie an Chlor sind.

Die Phtalsäure, $2 H O . C_{16} H_4 O_6$, erhält man am besten beim Kochen von Chlorwasserstoff-Chlornaphtalin, $C_{20} H_8 Cl_2$, mit Salpetersäure. Dasselbe löst sich allmälig auf und beim Erkalten krystallisirt Phtalsäure in warzenförmig gruppirten Blättchen aus. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die Phtalsäure bildet mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0367-1 DFG

2 Aeq. Basis neutrale Salze, mit 1 Aeq. Basis saure Salze, welche meistens krystallisiren.

Beim Erhitzen verliert die Säure 2 Aeq. Wasser und sublimirt als wasserfreie Phtalsäure oder Phtalsäureanhydrit, $C_{16} H_4 O_6$, in schönen farblosen Nadeln, die von kaltem Wasser nicht verändert, von kochendem wieder in Phtalsäurehydrat verwandelt werden.

Das Phtalsäureanhydrit löst sich leicht in wässerigem Ammoniak auf, und beim Verdunsten krystallisirt phtalaminsaures Ammoniak, welches bei 120° Ammoniak verliert und Phtalaminsäure, $C_{16} H_7 N O_6$, zurücklässt. Durch längeres Kochen dieser Säure mit Wasser erhält man wieder phtalsaures Ammoniak:

$$C_{16} H_7 N O_6 + 2 H O = N H_3 . C_{16} H_6 O_8.$$

Dampft man phtalsaures Ammoniak zur Trockne ein, so hinterbleibt zweifach-phtalsaures Ammoniak, $N H_3 . C_{16} H_6 O_8$, welches beim Erhitzen ein in feinen glänzenden Blättchen erscheinendes Sublimat von Phtalimid, $C_{16} H_5 N O_4$, giebt:

$$N H_3 . C_{16} H_6 O_8 = 4 H O + C_{16} H_5 N O_4.$$

Behandelt man die höheren Chlorverbindungen des Naphtalins mit Salpetersäure, so erhält man entsprechende chlorhaltige Phtalsäuren, z. B. Dichlorphtalsäure, $C_{16} H_4 Cl_2 O_8$, und Trichlorphtalsäure, $C_{16} H_3 Cl_3 O_8$, welche gegen Ammoniak in gleicher Weise wie die Phtalsäure sich verhalten. Da indessen diese chlorhaltigen Naphtaline schwieriger von Salpetersäure angegriffen werden, so entstehen zuerst andere Producte, und man sieht somit, dass Phtalsäure und Oxalsäure zwar die Endglieder der Zersetzung durch Salpetersäure sind, dass aber zuvor eine Reihe anderer Körper entsteht, welche indessen leicht durch Salpetersäure weiter zersetzt werden.

548. Behandelt man das Chlorwasserstoff-Trichlornaphtalin, $C_{20} H_7 Cl_5$, mit kochender Salpetersäure, so erhält man je nach der Dauer und Stärke der Einwirkung folgende Producte:

$$C_{20} H_7 Cl_5 + 4 O = 3 H Cl + C_{20} H_4 Cl_2 O_4 \quad \text{Chloroxenaphtose,}$$

$$C_{20} H_7 Cl_5 + 2 H O + 4 O = 4 H Cl + C_{20} H_5 Cl O_6 \quad \text{Chlornaphtalinsäure.}$$

$$C_{20} H_7 Cl_5 + 6 H O + 16 O = 5 H Cl + \underbrace{C_{16} H_6 O_8}_{\text{Phtalsäure}} + \underbrace{C_4 H_2 O_8}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Das erste Product, $C_{20} H_4 Cl_2 O_4$, Chloroxenaphtose genannt, ist eine gelbe, krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether schwer lösliche Verbindung, welche durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0368-7 DFG

weingeistiges Kali sogleich in Chlorkalium, und die Kaliverbindung der Säure $C_{20} H_5 Cl O_6$, welche man Chlornaphtalinsäure genannt hat, verwandelt wird:

$$C_{20} H_4 Cl_2 O_4 + 2 K O = K Cl + K O . C_{20} H_4 Cl O_5.$$

Die Chlornaphtalinsäure bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Nadeln, die bei 200° schmelzen und beim Erhitzen unzersetzt sublimiren. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung und bildet mit 1 Aeq. Basis gelbe oder rothe krystallinische Salze. Ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und ihren Zersetzungen zufolge (sie liefert mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure) ist sie einfach gechlortes Alizarin, (500.), und es lässt sich somit erwarten, dass es gelingen wird, sie in Alizarin überzuführen. Es ist nämlich:

Alizarin (Lizarinsäure) . . . $C_{20} H_6 O_6$,

Chlornaphtalinsäure . . . $C_{20} \left.\begin{matrix} H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_6$.

Nitrophtalsäure, $C_{16} H_5 X O_8$. Bei dem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure entsteht neben den Nitronaphtalinen und Phtalsäure stets eine gewisse Menge von Nitrophtalsäure, welche zuletzt beim Eindampfen der Lösung in gelben rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie verhält sich der Phtalsäure in allen Beziehungen entsprechend.

549. Naphtalin und Schwefelsäure. Das Naphtalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge auf, besonders bei gelindem Erwärmen, und bei dem Stehen an der Luft erstarrt nach einigen Tagen die dicke Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Dieselbe ist ein Gemenge zweier Säuren, von Thionaphtalinsäure (Naphtinunterschwefelsäure), $2 H O . C_{20} H_6 . 2 S_2 O_5$, und Sulfonaphtalinsäure (Naphtalinunterschwefelsäure), $H O . C_{20} H_7 . S_2 O_5$, welche beide dadurch getrennt erhalten werden, dass man ihre wässerige Lösung mit Bleioxyd sättigt, die Lösung eindampft, und die hinterbleibenden Bleisalze mit Alkohol behandelt, worin das thionaphtalinsaure Bleioxyd ($2 Pb O . C_{20} H_6 . 2 S_2 O_5$) unlöslich ist, während das sulfonaphtalinsaure Bleioxyd, ($Pb O . C_{20} H_7 . S_2 O_5$), sich löst und durch Abdampfen erhalten wird. Die Salze beider Säuren sind in Wasser löslich, die ersteren aber meist unlöslich in Alkohol.

Die Chlor-, Brom- und Nitroverbindungen des Naphtalins verhalten sich gegen Schwefelsäure in gleicher Weise wie das Naphtalin. Aus den Chlornaphtalinen hat man z. B. erhalten:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0369-5

Sulfochlornaphtalinsäure . . $HO.C_{20}H_6Cl.S_2O_5$.
Sulfodichlornaphtalinsäure . $HO.C_{20}H_5Cl_2.S_2O_5$.
Sulfotrichlornaphtalinsäure . $HO.C_{20}H_4Cl_3.S_2O_5$.
Sulfotetrachlornaphtalinsäure $HO.C_{20}H_3Cl_4.S_2O_5$.

Die Sulfonitronaphtalinsäure, $HO.C_{20}H_6X.S_2O_5$, kann sowohl aus Nitronaphtalin, $C_{20}H_7X$, durch Behandlung mit Schwefelsäure, als aus Sulfonaphtalinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten werden. In letzterem Falle entsteht auch die Sulfodinitronaphtalinsäure, $HO.C_{20}H_5X_2.S_2O_5$.

550. Die Nitronaphtaline liefern ferner noch eine Anzahl abgeleiteter Producte von theils sauren theils basischen Eigenschaften. Das Naphtalidin (374.) und das Naphtidin (375.) haben wir schon früher kennen gelernt.

Thionaphtamsäure und Naphtionsäure. Diese zwei Säuren entstehen gleichzeitig aus Nitronaphtalin bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nitronaphtalin mit schwefligsaurem Ammoniak, so wird sie erst roth, dann gelb und scheidet sich beim Erkalten in zwei Schichten, deren obere beim Einengen eine Krystallisation von thionaphtamsaurem Ammoniak liefert, während die Mutterlauge naphtionsaures Ammoniak enthält.

Beide Säuren sind isomer und ihre Formel ist:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Thionaphtamsäure}\\ \text{Naphtionsäure}\end{array}\right\} HO.C_{20}H_8NS_2O_5 = HO.C_{20}H_6NH_2.S_2O_5.$$

Ihre Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_7NO_4 + 6SO_2 + 2HO = C_{20}H_9NS_2O_6 + 4SO_3.$$

Die Naphtionsäure wird durch Säuren als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das in Wasser und Weingeist äusserst wenig löslich ist. Weder durch kochende Salzsäure noch durch Kalilauge wird sie zersetzt. Ihre Salze sind sämmtlich löslich und krystallisiren leicht; die Lösungen zeigen selbst in sehr verdünntem Zustande blauen Schiller.

Die Thionaphtamsäure lässt sich dagegen nicht ohne Zersetzung aus ihren Salzen abscheiden, sondern sie zerfällt dabei in Schwefelsäure und Naphtalidin:

$$HO.C_{20}H_8N.S_2O_5 = 2SO_3 + C_{20}H_9N.$$

Ihre Salze sind alle löslich und krystallisirbar, von gleicher Zusammensetzung mit den entsprechenden naphtionsauren Salzen.

Die Sulfonitronaphtalinsäure giebt bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine, wahrscheinlich mit der Naphtionsäure identische Säure, die man Sulfonaphtalidamsäure genannt hat. Ihre Formel ist: $HO.C_{20}H_8N.S_2O_5$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0370-5 DFG

Dem Naphtalin ähnliche Stoffe, die dasselbe oft begleiten, sind Paranaphtalin, Chrysen, Pyren, denen man die Formel: $C_{30}H_{12}$ beilegt. Sie sind dem Naphtalin polymer.

---

2. Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

551. Dieselben unterscheiden sich im Allgemeinen von den vorhergehenden Oelen durch ein höheres specif. Gewicht und höheren Siedepunkt; sie lösen sich leichter in Wasser und namentlich in verdünntem Weingeist auf, als die Kohlenwasserstoffe. Durch Einwirkung der Alkalien werden sie leicht verändert und entweder unter Aufnahme der Elemente des Wassers, von oder Sauerstoff allein (wobei Wasserstoff entweicht) in Säuren verwandelt. Sie enthalten meistens 2 Aeq. Sauerstoff. Das römische Kamillenöl, $C_{10}H_8O_2$, liefert z. B. beim Schmelzen mit Kalihydrat Angelikasäure, $C_{10}H_8O_4$, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung aber Valeriansäure, $C_{10}H_{10}O_4$:

$$C_{10}H_8O_2 + 2HO = C_{10}H_8O_4 + 2H,$$
$$C_{10}H_8O_2 + 2HO = C_{10}H_{10}O_4.$$

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zeigen hinsichtlich ihres chemischen Charakters grosse Verschiedenheit. Einige derselben sind wohl charakterisirte Aldehyde, welche unter Aufnahme von 3 Aeq. Sauerstoff in Säuren übergehen. Hierher gehört z. B. das Bittermandelöl, Zimmtöl, Rautenöl; wir haben sie daher schon früher bei den betreffenden Säuren angeführt. Andere nähern sich in ihren Verhältnissen mehr den Säuren, z. B. das Oel der *Spiraea Ulmaria*, welches mit der salicyligen Säure identisch ist; noch andere sind zusammengesetze Aetherarten, wie das Oel von *Gaultheria procumbens*, welches mit salicylsaurem Methyloxyd übereinkommt.

Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sind nicht alle fertig gebildet in der Natur enthalten, sondern sie entstehen häufig erst aus in Pflanzen vorkommenden Stoffen durch einen Gährungsprocess. Wir haben diesen bei dem Bittermandelöl, welches aus Amygdalin sich bildet, näher verfolgt. Die durch Gährung vieler Pflanzen sich bildenden Oele, die man noch nicht näher kennt, nennt man im Allgemeinen Fermentöle.

Einige sauerstoffhaltige Oele finden sich in der Natur unvermischt mit sauerstofffreien Oelen und sie lassen sich in diesem Falle leicht rein darstellen, aber gewöhnlich kommen beiderlei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0371-1

Oele gemengt vor. In letzterem Falle kann man zwar das sauerstofffreie Oel für sich erhalten, indem man durch Destillation über Kalihydrat das sauerstoffhaltige zerstört, aber letzteres kann oft nur schwierig durch fractionirte Destillation, wobei man stets die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile für sich sammelt, in reinem Zustande abgeschieden werden.

Wir werden zuerst diejenigen von ihnen beschreiben, welche frei von Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

Gewöhnlicher Camphor: $C_{20}H_{16}O_2$.

552. Der gemeine Camphor, den man auch japanischen Camphor nennt, wird aus *Laurus Camphora* gewonnen, in dessen Holz er in grosser Menge enthalten, zuweilen in deutlichen Krystallen abgelagert ist. Das Holz erhitzt man mit Wasser in eisernen Destillirapparaten, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgelegt ist, woran der Camphor in Krystallen sich absetzt. Man reinigt denselben in Europa durch Sublimation mit etwas Kalk und Kohle in gläsernen Kolben, ähnlich denjenigen, welche man zur Sublimation des Salmiaks (I. 416.) benutzt. Der Camphor setzt sich in dem oberen Theil des Sublimirkolbens als eine farblose, durchsichtige krystallinische Masse ab, die man in den Handel bringt.

Der Dampf des Camphors zeigt bei gewöhnlicher Temperatur keine merkliche Tension, und doch verbreitet er einen durchdringenden charakteristischen Geruch; dass aber gleichwohl eine nicht unbedeutende Dampfbildung bei niederer Temperatur stattfindet, erkennt man daran, dass, wenn man auf den Boden einer verschlossenen Flasche ein Stück Camphor legt und auf eine schwach erwärmte Stelle bringt, derselbe allmälig sich an die oberen, kälteren Theile der Flasche in kleinen schönen Krystallen ansetzt. Der Camphor schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Sein specif. Gewicht ist 0,985, seine Dampfdichte 5,32. Er ist elastisch und lässt sich daher schwierig pulvern, ausser unter Zusatz von Alkohol. In Wasser ist der Camphor nur sehr wenig löslich, leichter in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure. Ein Stück Camphor, das man auf Wasser wirft, schwimmt darauf unter fortwährender Bewegung, indem es sich dreht. In alkoholischer Lösung dreht er die Polarisationsebene rechts.

Durch Chlor wird er schwierig angegriffen; in seiner Auflösung in Phosphorchlorür verwandelt ihn Chlorgas in das Substitutionsproduct $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Der Camphor wird nur schwierig von den Alkalien ange-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0372-7 DFG

griffen. Erhitzt man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren mit Kalihydrat auf 300—400°, so verwandelt er sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in campholsaures Kali:

$$C_{20}H_{16}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{17}O_3.$$

Die Campholsäure, $HO.C_{20}H_{17}O_3$, die man durch Salzsäure aus dem Kalisalz abscheiden kann, ist krystallisirbar, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 80° und siedet bei 250°. Diese Säure, welche ihrer Formel nach der Oelsäure homolog ist, scheint doch eine andere Constitution zu besitzen, als letztere.

Bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verliert sie Wasser und Kohlensäure und liefert Campholen, $C_{18}H_{16}$, einen bei 135° siedenden Kohlenwasserstoff.

Salpetersäure löst den Camphor in der Kälte ohne Veränderung auf; beim Erwärmen findet eine lebhafte Einwirkung statt, die sich später wieder verlangsamt, so dass man zur völligen Oxydation des Camphors viele Tage denselben mit Salpetersäure kochen muss. Es entsteht hierbei Camphorsäure, $2HO.C_{20}H_{14}O_6$, die beim Abdampfen der Lösung in durchsichtigen farblosen Schuppen krystallisirt. Sie ist schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Wasser und Camphorsäureanhydrit (wasserfreie Camphorsäure), $C_{20}H_{14}O_6$, das in weissen Nadeln sublimirt, die nicht sauer reagiren. Bei fortgesetztem Kochen mit Wasser geht es sehr langsam in Camphorsäurehydrat über. Die Camphorsäure dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene links.

Der Camphor findet sich fertig gebildet noch in manchen Labiaten, z. B. Rosmarin, Lavendel; andere Pflanzenöle liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure Camphor, wie z. B. Salbeiöl, Baldrianöl u. s. w., besonders aber der

Borneocamphor: $C_{20}H_{18}O_2$.

553. Der aus *Dryobalanops camphora* gewonnene krystallinische Stoff, der sich in dem Stamme gleichfalls in Krystallen abgelagert findet, gleicht im Geruch ziemlich dem gemeinen Camphor und bildet wie dieser farblose durchsichtige Krystalle, die aber leicht zerreiblich sind. Er schmilzt bei 198° und siedet bei 212°. Er enthält 2 Aeq. Wasserstoff mehr als der gewöhnliche Camphor, die man ihm durch Behandlung mit Salpetersäure entziehen kann, wodurch er in gemeinen Camphor übergeht.

Das Camphoröl, der flüssige Theil des aus *Dryobalanops* aus-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0373-3 DFG

fliessenden zähen Saftes, gehört zu den Camphenen, $C_{20} H_{16}$, es siedet bei 160°, vereinigt sich mit Chlorwasserstoffsäure und dreht die Polarisationsebene links, aber stärker als Terpentinöl. Durch Behandlung mit Salpetersäure in gelinder Wärme verwandelt es sich in gemeinen Camphor.

Dasselbe Oel, Bornéen genannt, lässt sich auch durch Destillation von Borneocamphor mit wasserfreier Phosphorsäure darstellen:

$$C_{20} H_{18} O_2 = C_{20} H_{16} + 2 HO.$$

Anisöl, Fenchelöl, Esdragonöl.

554. Das aus den Anissamen durch Destillation mit Wasser erhaltene Oel, sowie die aus Fenchelsamen und den Blättern von Esdragon und aus Sternanis erhaltenen ätherischen Oele, enthalten als wesentlichen Bestandtheil einen gemeinsamen Stoff, welcher in niederer Temperatur krystallinisch sich abscheidet und in reinem Zustande stets dieselben Eigenschaften besitzt, gleichgültig, aus welchem Oel er dargestellt wird. Das Anisöl erstarrt bei 0° fast vollständig zu dem sogenannten Anisstearopten, $C_{20} H_{12} O_2$, welches durch Auspressen von einer geringen Menge Flüssigkeit, deren Natur man nicht genauer kennt, befreit wird.

Das Stearopten bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 18° schmelzen und bei 220° sieden. Sein specif. Gewicht ist 1,014. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es eine Flüssigkeit von der Formel: $C_{20} H_{12} O_2 . HCl$.

Mit Chlor erhält man daraus mehrere Substitutionsproducte, z. B. $C_{20} H_9 Cl_3 O_2$ und $C_{20} H_8 Cl_4 O_2$.

Durch Zinnchlorid oder concentrirte Schwefelsäure wird dasselbe in isomere Modificationen verwandelt.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Anisöl zuerst in eine Nitroverbindung, $C_{20} H_{10} X_2 O_2$. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure aber tritt eine Oxydation ein, in Folge welcher zuerst anisylige Säure, $C_{16} H_8 O_4$, und aus dieser durch weitere Oxydation Anisylsäure, $C_{16} H_8 O_6$, entsteht.

Hierbei tritt gleichzeitig ein Theil des Kohlenstoffs in der Form von Oxalsäure aus. Folgende Gleichungen stellen diese Zersetzungen dar:

$$C_{20} H_{12} O_2 + 12 O = C_{16} H_8 O_4 + 2 (HO . C_2 O_3) + 2 HO.$$
$$C_{16} H_8 O_4 + 2 O = C_{16} H_8 O_6.$$

Durch Destillation von Anisylsäure mit Baryt erhält man das

Anisol, $C_{14}H_8O_2$, welches selbst wieder eine grosse Anzahl von Producten liefert:

$$HO.C_{16}H_7O_5 + 2BaO = 2(BaO.CO_2) + C_{14}H_8O_2.$$

Das Anisol lässt sich auch durch Destillation des der Anisylsäure isomeren salicylsauren Methyloxyds (Gaultherialöl) mit Baryt gewinnen. Das Anisol, welches seiner Formel zufolge der Phenylsäure, $C_{12}H_6O_2$, homolog betrachtet werden kann, besitzt nicht wie dieses die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden. Man kann es als die Methylverbindung der Phenylsäure ansehen. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch und 0,991 specif. Gew., die bei 152° siedet. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Durch Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man aus Anisol drei Nitroverbindungen, nämlich:

Nitranisol . . . . . $C_{14}H_7XO_2$,
Binitranisol . . . . . $C_{14}H_6X_2O_2$,
Trinitranisol . . . . $C_{14}H_5X_3O_2$.

Diese drei Nitroverbindungen liefern bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff drei verschiedene Basen, nämlich:

Anisidin . . . . $C_{14}H_9NO_2$.
Nitranisidin . . . $C_{14}H_8XNO_2$.
Binitranisidin . . . $C_{14}H_7X_2NO_2$.

Cumarin: $C_{18}H_6O_4$.

555. In den Tonkabohnen, im Waldmeister (*Asperula odorata*), im Ruchgras (*Anthoxanthum odoratum*), sowie in den in Asien beliebten Fahamblättern kommt ein krystallinischer Stoff von starkem Geruch vor, dessen Identität in neuerer Zeit erwiesen wurde und der gewöhnlich zu den Stearoptenen gerechnet wird. Man erhält ihn aus den Tonkabohnen durch Ausziehen mit Alkohol und Eindampfen der Lösung in farblosen vierseitigen Säulen, die bei 50° schmelzen und bei 270° sieden.

Das Cumarin besitzt einen stark aromatischen Geruch, der in verdünntem Zustande dem des Waldmeisters gleicht. Eine geringe Menge krystallisirtes Cumarin ist im Stande, einer beträchtlichen Menge Weins die Eigenschaften des Maitranks zu ertheilen.

Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol; in Alkalien löst es sich auf und wird durch Säuren wieder gefällt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder concentrirter Kalilauge verwandelt es sich unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Cumarsäure, $HO.C_{18}H_7O_5$, die, durch Salzsäure abgeschieden, in farblosen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0375-5 DFG

glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 190° schmilzt und in höherer Temperatur sich verflüchtigt. Erhitzt man die Cumarsäure stärker mit Kalihydrat, so entweicht Wasserstoff und man erhält Salicylsäure (wahrscheinlich neben Essigsäure nach der Gleichung):

$$C_{18}H_8O_6 + 4HO = C_{14}H_6O_6 + C_4H_4O_4 + 2H.$$

Die Säuren:

Zimmtsäure . . . . . $C_{18}H_8O_4$,
Cumarsäure . . . . . $C_{18}H_8O_6$,
Benzoglycolsäure . . . . $C_{18}H_8O_8$,

welche man ihrer Formeln zufolge als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals betrachten könnte, haben wie die verschiedenen Spaltungen derselben zeigen, verschiedene Constitution. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die beiden anderen Säuren:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_4}_{\text{Zimmtsäure}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2H,$$

$$\underbrace{C_{18}H_8O_8}_{\text{Benzoglycolsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoesäure}} + \underbrace{C_4H_4O_6}_{\text{Glycolsäure}}.$$

Rautenöl: $C_{20}H_{20}O_2$.

556. Das Oel aus *Ruta graveolens* besteht fast seiner ganzen Masse nach aus dem Aldehyd der Caprinsäure. Es siedet bei 230°. Bei 2° erstarrt es zu glänzenden Krystallblättern. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak liefert es wie alle Aldehyde einen Silberspiegel. Es vereinigt sich mit Ammoniak zu einer krystallinischen Verbindung: $C_{20}H_{20}O_2 + NH_3$. Mit Salpetersäure wird es oxydirt: es nimmt zuerst 2 Aeq. Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Caprinsäure, $C_{20}H_{20}O_4$; diese wird durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in Pelargonsäure, $C_{18}H_{18}O_4$, Caprylsäure, $C_{16}H_{16}O_4$, und andere Glieder derselben Reihe verwandelt.

Das Steoropten des Pfeffermünzöls (*Mentha piperita*) besitzt die gleiche Zusammensetzung wie das Rautenöl. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen Säulen, die pfeffermünzartig riechen, bei 34° schmelzen und bei 213° sieden.

Römisch-Kümmelöl.

457. Der Samen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) giebt bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs, Cymol, $C_{20}H_{14}$, und eines sauerstoffhaltigen Oels, Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$, ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0376-1 DFG

Beide lassen sich durch vorsichtige Destillation von einander getrennt erhalten. So lange die Temperatur hierbei nicht über 200° steigt, destillirt hauptsächlich Cymol über, das man von der geringen Menge Cuminol, die es enthält, durch Destillation über Kalihydrat befreien kann.

Das Cymol, $C_{20}H_{14}$, ist ein farbloses Oel von angenehmem, an Citronen erinnerndem Geruch; es siedet bei 175°; specif. Gewicht 0,85. Dasselbe entsteht auch bei der Destillation von Camphor mit wasserfreier Phosphorsäure ($C_{20}H_{16}O_2 = C_{20}H_{14} + 2HO$).

Das Cuminol, welches bei der Destillation des Kümmelöls übergeht, sobald der Siedepunkt auf 220° gestiegen ist, gleicht in seinem Verhalten den Aldehyden. Es ist ein farbloses Oel, von Kümmelgeruch, das scharf und brennend schmeckt.

Das Cuminol geht durch Oxydation leicht, schon durch Aufnahme des Sauerstoffs der Luft, in Cuminsäure, $C_{20}H_{12}O_4$ (964.) über; dasselbe geschieht durch schmelzendes Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff:

$$C_{20}H_{12}O_2 + KO.HO = KO.C_{20}H_{11}O_3 + 2H.$$

Mit Chlor und Brom liefert das Cuminol ähnliche Producte wie das homologe Bittermandelöl, nämlich Chlorcuminol, $C_{20}H_{11}O_2Cl$, und Bromcuminol, $C_{20}H_{11}O_2Br$.

Römisch-Camillenöl.

558. Bei der Destillation der römischen Camillen (*Anthemis nobilis*) mit Wasser geht ein Oel über, welches ein Gemenge zweier verschiedener Körper ist. Es beginnt bei 160° zu sieden, doch steigt die Temperatur allmälig bis 210°. Erhitzt man es mit Kalihydrat, so wird der sauerstoffhaltige Bestandtheil unter Entwickelung von Wasserstoff in Angelikasäure verwandelt, $C_{10}H_8O_2 + KO.HO = KO.C_{10}H_7O_3 + 2H$, während der Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_8$, unverändert überdestillirt.

Die Angelikasäure, $HO.C_{10}H_7O_3$, welche in der Angelikawurzel neben Valeriansäure sich findet, bildet durchsichtige, farblose Krystalle von saurer Reaction und besitzt einen aromatischen Geruch. Sie schmilzt bei 45° und siedet bei 190° ohne Zersetzung. In kaltem Wasser wenig löslich, wird sie von kochendem Wasser, besonders aber von Alkohol und Aether reichlich gelöst. Sie verflüchtigt sich leicht mit den Wasserdämpfen beim Kochen. Mit den Basen bildet sie meist in Wasser und Alkohol lösliche Salze; das Bleisalz ist am schwierigsten löslich. Beim stärkeren Erhitzen mit Kalihydrat zerfällt die Angelikasäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0377-7 DFG

unter Entwickelung von Wasserstoff in Essigsäure und Propionsäure:

$$C_{10}H_8O_4 + 2(KO.HO) = KO.C_6H_5O_3 + KO.C_4H_3O_3 + 2H.$$

Diese Zersetzung entspricht derjenigen der Oelsäure in Essigsäure und Palmitinsäure unter gleichen Umständen.

Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Römisch-Camillenöls wird auch beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt, aber ohne Entwickelung von Wasserstoff. Er liefert hierbei Valeriansäure: $C_{10}H_8O_2 + KO.HO = KO.C_{10}H_9O_3$.

Der Kohlenwasserstoff, welcher in dem Römisch-Camillenöl enthalten ist, gehört zu den Camphenen. Man giebt ihm die Formel: $C_{10}H_8$; er siedet bei 175° und riecht citronenartig.

Furfurol: $C_{10}H_4O_4$.

559. Das Furfurol, das man auch künstliches Ameisenöl genannt hat, nähert sich in manchen Beziehungen den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen. Man erhält es durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespänen u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, aus welchem Stoff das Furfurol seine Entstehung nimmt, aber wahrscheinlich aus einer Gummiart.

Destillirt man 1 Thl. Weizenkleie mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, neutralisirt das Destillat mit Kali und rectificirt nochmals, so gehen mit dem Wasser Oeltropfen über, die man durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Das so erhaltene Furfurol ist eine farblose, am Licht bald gelb und zuletzt braun sich färbende Flüssigkeit von 1,165 specif. Gewicht, die bei 163° siedet. Es löst sich in 12 Thln. Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether. Mit Ammoniak vereinigt es sich augenblicklich zu Furfuramid, $C_{30}H_{12}N_2O_6.(3(C_{10}H_4O_4) + 2NH_3 = C_{30}H_{12}N_2O_6 + 6HO)$, welches in farblosen Krystallen sich abscheidet. In Wasser ist dieses unlöslich, leicht in Weingeist und Aether löslich. Durch wässerige Salzsäure wird es leicht wieder in Furfurol und Ammoniak übergeführt, beim Kochen mit Kalilösung aber in das isomere Furfurin (408.) verwandelt.

Das Furfurol nimmt bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff 2 Aeq. Schwefel unter Austritt von 2 Aeq. Sauerstoff auf, und geht in Thiofurfol, $C_{10}H_4O_2S_2$, über, das als krystallinisch weisses Pulver niederfällt.

Aus den Algen erhält man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ein mit dem Furfurol isomeres und auch in dem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0378-3 DFG

Verhalten ähnliches Oel, welches man Fucusol genannt hat. Vielleicht ist es mit Furfurol identisch.

---

3. Schwefelhaltige ätherische Oele.

560. Man kennt nur wenige schwefelhaltige Oele genauer, nämlich das Knoblauchöl und das Senföl, welche beide in nahem Zusammenhange stehen. In vielen Alliaceen, Cruciferen, Umbelliferen finden sich ausser diesen beiden noch andere Oele, welche in gleicher Weise einen scharfen, zu Thränen reizenden Geruch besitzen und Schwefel enthalten.

Knoblauchöl (Schwefelallyl), C_6H_5S.

561. Durch Destillation der Zwiebeln von Knoblauch (*Allium sativum*) mit Wasser erhält man ein braunes, schweres Oel, von widerlichem Geruch, das ein Gemenge mehrerer Stoffe ist. Erhitzt man es im Kochsalzbad, so destillirt leicht eine fast farblose Flüssigkeit über, die auf Wasser schwimmt und den charakteristischen Knoblauchgeruch besitzt. Man reinigt es noch durch Destillation über metallisches Kalium, bis dieses nicht mehr seinen Metallglanz darin verliert. Es ist dann wasserhell, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Formel dieses reinen Oeles ist C_6H_5S; man nimmt an, dass dasselbe die Schwefelverbindung des Radicals Allyl, C_6H_5, sei, welches sich aus der Schwefelverbindung in die Sauerstoffverbindung, C_6H_5O, überführen lässt.

Setzt man zu einer Lösung von Schwefelallyl in Weingeist eine alkoholische Lösung von Einfach-Chlorquecksilber, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist.

Derselbe ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Durch kochenden Weingeist löst man die eine derselben auf, und fällt sie wieder durch Zusatz von Wasser aus. Man erhält hierdurch ein weisses schweres Pulver, das im Sonnenlicht sich schwärzt. Man nimmt die Zusammensetzung: $(C_6H_5S + 2HgS) + (C_6H_5Cl + 2HgCl)$ für den reinen Körper an. Vermuthlich besteht der erste Niederschlag aus: $C_6H_5S + 2HgCl$, der sich z. B. in folgender Weise zusammengesetzt denken lässt:

$$3(C_6H_5S + 2HgCl) = (C_6H_5S + 2HgS) + 2(C_6H_5Cl + 2HgCl).$$

In ähnlicher Weise verhält sich das Schwefelallyl gegen Zweifach-Chlorplatin. Beide, in weingeistiger Lösung vermischt, geben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0379-0 DFG

auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwer löslich ist. Seine Formel ist $3(C_6H_5S.PtS_2) + (C_6H_5Cl + PtCl_2)$. Auch hier muss nebenbei eine gewisse Menge von Chlorallyl, C_6H_5Cl, entstehen, von welcher nur der kleinere Theil mit Platinchlorid vereinigt, in den Niederschlag eingeht.

Behandelt man den vorhergehenden Niederschlag mit Schwefelammonium, so wird er braun, und verliert seine Löslichkeit in Alkohol und Aether vollkommen. Er hat hierdurch alles Chlor gegen Schwefel ausgetauscht und sich ganz in Schwefelplatin-Allyl, $C_6H_5S.PtS_2$, verwandelt.

Allyloxyd, C_6H_5O. Salpetersaures Silberoxyd und gereinigtes Knoblauchöl geben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber, während sich gleichzeitig weisse Krystalle abscheiden. Kocht man die Masse nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man beim Erkalten flache, fächerartig gruppirte Prismen von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd, $AgO.NO_5 + C_6H_5O$. Durch Zusatz von Ammoniak scheidet sich hieraus Allyloxyd, C_6H_5O, in farblosen Oeltropfen ab, die leichter als Wasser sind und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzen. Dasselbe ist auch ein Bestandtheil des rohen Knoblauchöls und entsteht bei dem Erhitzen von Senföl mit Natronkalk. Es vereinigt sich unmittelbar mit salpetersaurem Silberoxyd zu denselben farblosen Krystallen.

Senföl: $C_8H_5NS_2$.

562. Das ätherische Senföl bildet sich, sobald die Senfsamen mit Wasser benetzt werden, in Folge einer Gährung; es ist aber in dem Samen nicht fertig gebildet enthalten. Man befreit dieselben zuerst durch Pressen möglichst von fettem Oel, befeuchtet den Presskuchen mit Wasser und lässt ihn einige Stunden stehen, worauf man ihn mit Wasser destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes, schweres Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird.

Das reine Senföl ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, die Schleimhaut heftig angreifendem Geruch; die geringste Menge davon macht die Augen thränen. Sein specif. Gewicht ist 1,010, sein Siedepunkt 148°, seine Dampfdichte 3,4. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen löst es Schwefel und Phosphor auf, die in der Kälte sich wieder abscheiden.

Das Senföl ist die Schwefelcyanverbindung des Radicals Allyl: $C_8H_5NS_2 = C_6H_5.C_2NS_2$. In der That lässt es sich in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0380-1 DFG

Allyloxyd (durch Erhitzen mit Natronkalk in zugeschmolzenen Röhren) verwandeln, sowie auch umgekehrt das Schwefelallyl (Knoblauchöl) in Schwefelcyanallyl (Senföl) übergeführt werden kann. Erhitzt man die aus Knoblauchöl und Sublimat erhaltene Verbindung: $(C_6H_5S.2HgS) + (C_6H_5Cl + 2HgCl)$ mit Schwefelcyankalium, so destillirt neben Schwefelallyl auch Schwefelcyanallyl über, das sich mit dem Senföl identisch gezeigt hat. Das Senföl liefert eine Anzahl interessanter Producte, die wir zum Theil schon früher kennen gelernt haben.

Mit Ammoniak verwandelt es sich in die Basis Thiosinnamin (421.):

$$C_8H_5NS_2 + NH_3 = C_8H_8N_2S_2 \text{ (Thiosinnamin).}$$

Mit Bleioxyd oder Barytwasser erwärmt liefert es die Basis Sinopolin (407.):

$$C_8H_5NS_2 + 6PbO + 2HO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 4PbS + 2(PbO.CO_2).$$

Hierbei treten aus dem Senföl die Elemente von Schwefelkohlenstoff aus, während Wasser eintritt. Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure, Kali u. s. w. zersetzen das Senföl leicht. Das Senföl vereinigt sich auch mit anderen sauerstoffreien Basen, z. B. Aethylamin, Methylamin u. s. w., zu neuen Basen; mit anderen Basen, wie Naphtalidin und Anilin $(C_8H_5NS_2 + C_{12}H_7N = C_{20}H_{12}N_2S_2)$ bildet es krystallinische Verbindungen, deren basische Natur noch zweifelhaft ist. Vermuthlich sind es sehr schwache Basen.

Myronsäure.

563. Die schwarzen Senfsamen enthalten eine Substanz, Myronsäure genannt, welche bei Gegenwart von Wasser durch ein in den schwarzen und weissen Senfsamen enthaltenes Ferment (Myrosin) in Gährung versetzt wird, wobei sich Senföl bildet. Die Myronsäure kann man aus den durch Pressen von fettem Oel befreiten Senfsamen in folgender Weise gewinnen. Man kocht sie mit Alkohol, wobei das Ferment coagulirt wird und seine Wirksamkeit verliert, so dass man durch laues Wasser aus dem abgepressten Rückstand das myronsaure Kali ausziehen kann. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das myronsaure Kali in farblosen Säulen. Die durch Weinsteinsäure daraus abgeschiedene Säure wurde als eine syrupartige, sehr saure Flüssigkeit erhalten, die nicht krystallisirte. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt, doch ist es gewiss, dass sie Schwefel und Stickstoff enthält. Myrosin kann man aus den weissen Senfsamen durch Behandlung mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0381-7 DFG

kaltem Wasser ausziehen, und aus der bei gelinder Wärme concentrirten Lösung mittelst Alkohol in weissen Flocken fällen. Setzt man eine geringe Menge davon zur Myronsäure, so tritt augenblicklich der Geruch von Senföl auf. Man weiss nicht, ob sich bei der Gährung der Myronsäure andere Producte ausser Senföl bilden. Sehr wahrscheinlich erscheint es, dass gleichzeitig Zucker entsteht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0382-3

XII. Harze, Balsame.

564. Die ätherischen Oele erleiden an der Luft allmälig Veränderungen; sie färben sich dunkler, nehmen eine dickere Consistenz und eine saure Reaction an. Gewöhnlich entstehen hierbei verwickelte Zersetzungen, die man noch nicht genauer kennt, in einigen Fällen jedoch lässt sich diese Verwandlung näher verfolgen. So sahen wir, dass Bittermandelöl in Benzoësäure, dass Zimmtöl in Zimmtsäure und dass Cuminol in Cuminsäure durch Aufnahme von Sauerstoff übergehen. In anderen Fällen erfolgt eine Aufnahme von Sauerstoff unter Austritt (gewöhnlich einer äquivalenten Menge) von Wasserstoff.

Aehnliche Producte, wie die durch Oxydation der ätherischen Oele entstehenden, finden sich in der Natur fertig gebildet; man nennt sie im Allgemeinen Harze. Die Harze werden meistens zugleich mit ätherischen Oelen durch Drüsen aus den Pflanzen abgeschieden, oder sie quellen aus Einschnitten in diese hervor. Sie sind dann entweder Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen, die man mit dem Namen Balsame bezeichnet, oder sie sind mit Gummi und Pflanzenschleim gemengt, wie der sogenannte Milchsaft, und man nennt sie dann Gummi- oder Schleimharze.

Bei dem Stehen an der Luft verändern sich die Balsame dadurch, dass das ätherische Oel eine Oxydation erleidet. Sie werden mehr oder weniger hart; so lange sie knetbar sind, nennt man sie Weichharze, sind sie dagegen spröde, so heissen sie Hartharze.

Man trennt die Harze von anderen beigemengten Körpern auf verschiedene Weise. Die ätherischen Oele werden durch Destillation mit Wasser, wobei das Oel sich verflüchtigt, entfernt, von Gummi und Schleim befreit man sie durch Auflösen in Alkohol, wovon das Harz aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0383-9

Die Harze sind sämmtlich unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, oft auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen. Bei dem Erhitzen schmelzen sie und zersetzen sich in höherer Temperatur. Sie sind meist unkrystallisirbar, lassen sich jedoch unter gewissen Umständen zuweilen in Krystallformen darstellen. Sie besitzen grossentheils die Eigenschaften von Säuren und vereinigen sich mit den Basen; viele röthen in alkoholischer Lösung die Lackmustinctur und treiben beim Kochen aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus. Die Verbindungen derselben mit Alkalien, die sogenannten Harzseifen, sind in Wasser löslich; die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sie sich aber dadurch, dass sie bei dem Eindampfen ihrer Lösung keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Die in der Natur vorkommenden Harze sind immer Gemenge verschiedener Stoffe, welche sich häufig nicht trennen liessen, so dass unsere Kenntnisse in dieser Beziehung noch mangelhaft sind. Meistens hat man den einzelnen Bestandtheilen der natürlichen Harze keinen besonderen Namen gegeben, sondern unterscheidet sie nur nach ihrem Ursprung und durch die Buchstaben des griechischen Alphabets. So unterscheidet man ein Alphaharz, Betaharz, Gammaharz des Copal u. s. w.

Die Harze finden eine bedeutende Anwendung theils als Heilmittel, theils zu den Firnissen, indem man die Harze in Weingeist, ätherischen Oelen oder fetten trocknenden Oelen auflöst. Ein dünner Ueberzug dieser Lösung verwandelt sich an der Luft in eine harte glänzende, unlösliche Haut.

Terpentin.

565. Der Terpentin, ein Gemenge von Terpentinöl mit Harz, welches aus Einschnitten in die Rinde von *Pinus*, *Abies* und anderer Nadelhölzer ausfliesst, ist halbflüssig, gelblichweiss und durchscheinend; je länger er an der Luft steht, um so dicker wird er. Bei der Destillation mit Wasser geht das Terpentinöl über, und das zurückbleibende Harz erhält den Namen gekochter Terpentin. Destillirt man es ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Colophonium zurück. Dieses enthält wesentlich zwei (oder drei) verschiedene Säuren, von gleicher Zusammensetzung, nämlich: Sylvinsäure und Pininsäure, neben welchen man noch Pimarsäure unterschieden hat, die indessen vielleicht nur mehr oder weniger unreine Sylvinsäure ist.

Behandelt man gekochten Terpentin oder Colophonium mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0384-5 DFG

kaltem Weingeist, so löst sich hauptsächlich die Pininsäure auf; wird der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt, so löst sich auch Sylvinsäure auf, die bei dem Erkalten sich abscheidet.

Die Sylvinsäure, $HO.C_{40}H_{29}O_3$, krystallisirt in farblosen Blättchen. Sie ist in Aether und absolutem Weingeist leicht löslich, schmilzt bei 140° und erstarrt bei dem Erkalten zu einer durchsichtigen amorphen Masse, die nun schon bei 100° schmilzt. Sie ist in Weingeist nach dem Schmelzen leichter löslich, doch verwandelt sie sich in der Lösung wieder in die krystallinische Modification, welche sich abscheidet. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche amorphe Salze, die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Ihre allgemeine Formel ist: $MO.C_{40}H_{29}O_3$.

Die Pininsäure, $HO.C_{40}H_{29}O_3$, ist amorph, in Alkohol äusserst leicht löslich. Das Magnesiasalz dieser Säure soll in Weingeist unlöslich sein und sich dadurch von der sylvinsauren Magnesia unterscheiden. Wahrscheinlich ist die Pininsäure nur die amorphe Modification der Sylvinsäure.

Mit dem Namen Pimarsäure hat man eine krystallisirbare Säure bezeichnet, die aus Colophonium von *Pinus maritima* gewonnen wurde. Sie ist isomer mit Sylvinsäure und unterscheidet sich nicht wesentlich von derselben; destillirt man sie im luftleeren Raume, so erhält man im Destillat eine mit Sylvinsäure in allen Beziehungen übereinstimmende Säure.

Das Fichtenharz, welches aus *Pinus*, *Abies*, *Picea* und anderen Nadelhölzern ausfliesst und an der Luft erhärtet, enthält dieselben Harzsäuren. Da dasselbe im frischen Zustande viel Terpentinöl enthält, so kann der Uebergang desselben in die Harzsäuren in folgender Weise dargestellt werden:

$$2\,C_{20}H_{16} + 6\,O = C_{40}H_{30}O_4 + 2\,HO.$$

Das durch Umschmelzen gereinigte Fichtenharz heisst weisses Harz, oder wenn es wiederholt mit Wasser geschieht, um beigemengtes Terpentinöl zu entfernen, so erhält man burgundisches Pech (Schusterpech). Der durch Erhitzen harzreicher Holzarten erhaltene Theer giebt bei der trocknen Destillation flüchtiges Kienöl und im Rückstand weisses oder schwarzes Pech.

Copaivaharz.

566. Der Copaivabalsam, welcher aus verschiedenen Arten von *Copaifera* aus Einschnitten in die Rinde ausfliesst, ist ein Gemenge eines ätherischen Oels (Camphens) mit zwei Harzen, deren eines, Copaivasäure, $C_{40}H_{32}O_4$, saure Eigenschaften

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0385-1 DFG

besitzt, während ein anderes indifferent oder sehr schwach sauer ist.

Durch Destillation mit Wasser entfernt man das ätherische Oel und zieht aus dem Rückstand die Säure mit Steinöl aus, worin das indifferente Harz unlöslich ist. Die Copaivasäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, weichen Prismen; sie ist in Alkohol, Aether und vielen Oelen löslich. In Ammoniak löst sich die Säure auf, doch entweicht beim Einengen alles Ammoniak, und die Säure scheidet sich krystallisirt ab.

Perubalsam.

567. Der peruvianische Balsam (von *Myroxylon peruiferum*) ist eine dunkelbraune, ölartige Flüssigkeit, welche verschiedene Harze, Zimmtsäure und einen neutralen Körper, Cinnameïn, enthält. Löst man den Balsam in Alkohol auf, setzt Kalilauge zu und verdünnt mit Wasser, so bleibt zimmtsaures Kali in Lösung und das Cinnameïn scheidet sich als ölige Schicht ab. In Wasser ist es unlöslich, in jedem Verhältniss mit Aether und Alkohol mischbar. Mit Kalihydrat in der Kälte behandelt, zerfällt es in zimmtsaures Kali und Peruvin, eine ölartige flüchtige Flüssigkeit. Neben Cinnameïn erhält man oft einen krystallisirbaren Stoff, Metacinnameïn genannt. Den neuesten Untersuchungen zufolge sind alle diese Stoffe identisch mit den aus dem flüssigen Storax erhaltenen; das Cinnameïn ist nur eine amorphe Modification des Styracins. Die neben Cinnameïn im Perubalsam enthaltenen Harze kennt man wenig.

In einem weissen amerikanischen Balsam, der dem Perubalsam nahe kommt (von *Myrospermum*) ist ein anderer krystallinischer Stoff enthalten, den man durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten in farblosen rhombischen Krystallen erhält. Dieser Myroxylin genannte, indifferente Stoff ($C_{48} H_{36} O_6$?) schmilzt bei 115° zu einer glasartig erstarrenden Flüssigkeit.

Storax.

568. Der flüssige Storax enthält neben einem wenig untersuchten Harz, hauptsächlich einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, Styrol, das krystallisirbare, neutrale Styracin (313.) und Zimmtsäure. Kocht man denselben mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so löst sich die Zimmtsäure auf, das Styrol verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und das Styracin schwimmt als ölartige Schicht auf dem Wasser in der Retorte.

Das Styrol, $C_{16} H_8$, auch Cinnamol genannt, weil es aus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0386-7 DFG

Zimmtsäure durch trockne Destillation mit überschüssigem Kalk gewonnen werden kann [$C_{18} H_8 O_4 + 2 Ca O = C_{16} H_8 + 2 (Ca O . C O_2)$], ist eine farblose, leicht flüssige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht, die bei 145° siedet. Bei jeder Destillation bleibt in der Retorte ein Theil zurück, der eine zähe, beim Erkalten fast fest und glasartig werdende, stark lichtbrechende Masse bildet. Dies ist das Metastyrol, welches sich selbst bildet, wenn Styrol in zugeschmolzenen Gläsern einige Zeit auf 100° erwärmt wird. Es ist eine isomere (wahrscheinlich polymere) Modification des Styrols. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und destillirt endlich über, wobei es wieder in Styrol verwandelt wird.

Das Styrol liefert mit Chlor und Brom Substitutionsproducte, sowie auch mit Salpetersäure Nitrostyrol, $C_{16} H_7 X$. Letzteres krystallisirt in rhombischen Prismen, die leicht schmelzen und unzersetzt sich verflüchtigen; es schmeckt brennend, süsslich und riecht zimmtartig.

Tolubalsam.

569. Der Tolubalsam ist dünnflüssig, hellgelb, von citronen- und jasminartigem Geruch; mit der Zeit wird er dunkler, dicker und erhärtet zuletzt. Er enthält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, Tolen, Zimmtsäure und zwei Harze. Destillirt man den Tolubalsam mit Wasser, so geht das Tolen, $C_{10} H_8$, als ein farbloses Oel von 0,858 specif. Gewicht und 154—160° Siedepunkt über. Die Zimmtsäure lässt sich mit kohlensaurem Natron ausziehen und das zurückbleibende Harz mittelst Alkohol trennen. Das in Alkohol (und in Aether) lösliche Harz, $C_{36} H_{19} O_8$, ist braun, durchscheinend, brüchig in der Kälte; schmilzt bei 60°. Der in Alkohol (und in Aether) unlösliche Theil des Harzes, $C_{36} H_{20} O_{10}$, ist bräunlichgelb, schmilzt erst über 100°. Letzteres Harz soll durch Oxydation aus ersterem entstehen.

Destillirt man Toluharz für sich, so entsteht Toluol, $C_{14} H_8$, welches gleichfalls in dem Steinkohlentheeröl enthalten ist, sowie es auch bei der Destillation der Toluylsäure (165.) mit überschüssigem Kalk erhalten wird. Es ist eine farblose, schwer in Alkohol, leicht in Aether lösliche Flüssigkeit von 0,864 specif. Gewicht, die bei 109° siedet. Es zeigt das gleiche Verhalten wie das homologe Benzol.

Benzoëharz.

570. Das aus *Styrax Benzoin* auf Sumatra gewonnene Ben-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0387-2 DFG

zoëharz enthält neben einem flüchtigen Oel Benzoësäure und drei verschiedene Harze.

Durch Auskochen mit kohlensaurem Natron erhält man Benzoësäure und Gammaharz gelöst, der Rückstand giebt an Aether Alphaharz ab, während Betaharz ungelöst bleibt.

Das Alphaharz ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Steinöl; auch Kalilauge nimmt es auf.

Das Betaharz, welches man durch Auflösen in kochendem Weingeist reinigt, löst sich auch in Kali; überschüssiges Kali fällt es wieder aus.

Das Gammaharz wird durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung mit Benzoësäure gemengt erhalten und durch Auskochen mit Wasser davon befreit. Es ist dunkelbraun; mit essigsaurem Bleioxyd giebt es in alkoholischer Lösung einen Niederschlag.

Guajacharz.

571. Es stammt von dem in Westindien wachsenden Baum *Guajacum officinale* ab. Es kommt in verschieden geformten meist gelblich-braunen Stücken im Handel vor, die hart, spröde und glasglänzend sind.

Man hat darin verschiedene Harze, sowie eine eigenthümliche krystallisirbare Säure, die Guajacsäure, $HO . C_{12} H_7 O_5$, nachgewiesen. Diese Säure wird durch Alkohol aus dem Harz aufgelöst, an Baryt gebunden in Wasser gelöst, und zuletzt mit Schwefelsäure abgeschieden. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und sublimirt ohne Zersetzung.

Das Guajacharz besitzt die charakteristische Eigenschaft durch oxydirende Einflüsse sich blau zu färben. Dies geschieht besonders leicht beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit Luft, welche vorher mit einem chemisch erregenden Stoff in Berührung gebracht wurde, z. B. mit Phosphor, oder auch durch den Einfluss des Lichtes, der Elektricität, sowie ohne Luftzutritt durch Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Goldoxyd, Silberoxyd, alle Hyperoxyde, selbst durch organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln. Man kennt den Bestandtheil des Guajacharzes, welcher die Ursache der blauen Färbung ist, noch nicht für sich.

Copal, Elemiharz.

572. Der Copal wird aus verschiedenen Bäumen (besonders *Hymenaea*) in Ostindien und Westindien gewonnen; auch kommt afrikanischer Copal im Handel vor.

Er ist ein gelbliches bis bräunliches, durchscheinendes hartes

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0388-8 DFG

Harz von muscheligem Bruch und 1,05 — 1,14 specif. Gewicht, ohne Geruch und Geschmack. Absoluter Alkohol löst es nur schwierig, leichter nachdem es gepulvert längere Zeit der Luft ausgesetzt oder geschmolzen war. In Aether schwillt es erst auf und löst sich dann; die aufgequollene Masse lässt sich mit heissem Alkohol vermischen, wodurch man am leichtesten den Copalfirniss erhält.

Man hat fünf verschiedene Harze aus dem Copal abgeschieden, indem man denselben mit mehr oder weniger starkem Weingeist und mit alkoholischer Kalilösung behandelte. Die Verschiedenheit der so dargestellten Stoffe und ihre Eigenthümlichkeit ist aber nicht nachgewiesen.

Elemiharz (von *Amyris elemifera*) und Animeharz gleichen dem Copal in manchen Stücken.

Das Elemiharz enthält indessen ein zu den Camphenen gehöriges ätherisches Oel (Elemiöl) und ist daher in frischem Zustande weich, wird aber bald härter. Es zeigt einen balsamischen Geschmack und gewürzhaften Geruch. In Alkohol löst es sich leicht, aus der warmen Lösung krystallisirt ein Theil wieder aus. Dieser in kleinen weissen Krystallen sich abscheidende Theil, Amyrin, ist neutral, schmilzt bei 174° und hat eine durch die Formel $C_{40} H_{34} O$ darstellbare Zusammensetzung. Das unkrystallinische Harz ist viel leichter in Alkohol löslich und reagirt sauer.

Mastix.

573. Wird auf der Insel Chios aus *Pistacia Lentiscus* gewonnen und bildet gelbliche Körner, die beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen schmilzt es leicht, zersetzt sich und verbreitet dabei einen aromatischen Geruch. Durch Weingeist wird ein Harz daraus aufgelöst, während ein anderes zurückbleibt.

Gummilack.

574. Das Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus Lacca*), welches in Ostindien auf verschiedene Bäume und Sträucher, z. B. *Ficus religiosa* und *indica*, seine Eier legt, verursacht durch einen Stich in die Rinde der Bäume das Ausfliessen eines Saftes, welcher das Insect und die Eier einschliesst. Der erhärtete Saft wird mit den Zweigen abgebrochen und heisst Stocklack, oder er wird durch Abklopfen für sich gewonnen (Körnerlack). Wird er geschmolzen und ausgegossen, so bildet er den gewöhnlichen Schellack. Beim Erwärmen schmilzt er leicht; er löst sich leicht und vollkommen in Weingeist auf, sowie auch in Salzsäure und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0389-6

Essigsäure, unvollständig in Aether. In Alkalien löst er sich, indem diese ihre Reaction verlieren. Durch Chlorgas wird er in dieser Lösung entfärbt und es schlägt sich gebleichter Schellack nieder.

Der Schellack ist ein Gemenge vieler Stoffe; ausser Farbstoff, verschiedenen Harzen und Wachs enthält er auch fette Säuren.

Asa foetida.

575. Dieses in röthlichen, höchst widrig riechenden Massen im Handel vorkommende Gummiharz wird durch Einschnitte in die Wurzel von *Ferula Asa foetida* gewonnen. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, von dem es den Geruch hat, Harz und Gummi. Destillirt man es mit Wasser, so geht ein hellgelbes Oel mit den Wasserdämpfen über, das bei 135° unter Zersetzung siedet. Es enthält entweder Schwefelallyl, oder geht wenigstens leicht, z. B. bei Zusatz von Sublimat, in Schwefelallylverbindungen über.

Andere Gummiharze von *Gummi ammoniacum*, Gummigutt, Myrrhe, Galbanum enthalten in ähnlicher Weise ätherisches Oel, Harz, Gummi und zuweilen noch Farbstoff. In chemischer Beziehung sind sie so gut wie unbekannt.

Kautschuk, Gutta-Percha.

576. Beide Stoffe stehen den ätherischen Oelen und den Harzen nahe, obgleich sie weder zu der einen noch zu der anderen Abtheilung gerechnet werden können. Sie kommen in den Milchsäften vieler Pflanzen, besonders der Euphorbiaceen, Urticeen, Sapoteen, vor, wahrscheinlich nicht in gelöster Form, sondern nur fein zertheilt. Wird der Saft in dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, so erhärtet er und verwandelt sich zuletzt in eine mehr oder weniger zähe oder elastische Masse.

Kautschuk (*Gummi elasticum*), wird aus *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* durch Einschneiden und Trocknen des ausfliessenden Milchsaftes entweder über thönernen Formen oder auf Brettern gewonnen.

Der frische Saft reagirt sauer; vermischt man ihn mit Wasser und lässt ihn in einem hohen Gefäss ruhig stehen, so scheidet sich das Kautschuk auf der Oberfläche ab und kann durch Waschen mit Wasser rein erhalten werden. Auch aus käuflichem Kautschuk lässt sich ein reiner Stoff darstellen, wenn man den-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0390-0 DFG

selben in Chloroform löst und durch Zusatz von Alkohol fällt. Das Kautschuk gleicht alsdann im Aussehen dem arabischen Gummi, von 0,96 specif. Gewicht; in der Kälte ist es hart, doch nicht spröde, in der Wärme aber weich und höchst elastisch; bei 200° schmilzt es unter Veränderung seiner Eigenschaften und zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig unter Verflüchtigung. Es klebt leicht aneinander, besonders zwei frische Schnitte. In Wasser und Weingeist ist es ganz unlöslich, in Aether und Steinöl quillt es auf und löst sich zum Theil; in Terpentinöl und anderen Oelen, am besten aber in Steinkohlentheeröl, Kautschuköl, sowie in Chloroform löst es sich auf und hinterbleibt beim Verdunsten der letzteren unverändert in seinen Eigenschaften. Das bis zum Schmelzen erhitzte Kautschuk bleibt weich und klebrig, auch in niederer Temperatur. Die Zusammensetzung des Kautschuks entspricht der Formel $C_8 H_7$. Sein Aequivalent ist unbekannt.

Bei dem Erhitzen des Kautschuks zum Kochen destillirt ein Oel über (Kautschuköl), das nach Reinigung mit Kalkmilch und Kohle, farblos, unangenehm riechend, von 0,680 specif. Gewicht ist. Es ist ein Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe und beginnt bei 34° zu sieden; doch steigt die Temperatur allmälig bis über 315°.

Eine merkwürdige Veränderung erleidet das Kautschuk, wenn es mit Schwefel behandelt wird, indem es dadurch die Fähigkeit erhält, auch bei sehr niedriger Temperatur weit elastischer zu sein, als das Kautschuk bei gewöhnlichen Umständen. Man hat dasselbe vulkanisirtes Kautschuk genannt. Es enthält etwa 10 Proc. Schwefel und ist in Chloroform, Terpentinöl u. s. w. unlöslich. Man gewinnt dasselbe in verschiedener Weise, durch Eintauchen von Kautschuk in geschmolzenen Schwefel, oder auch in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel.

Gutta-Percha. Dieser dem Kautschuk ähnliche Stoff wird in Ostindien von einem der Familie der Sapoteen angehörigen Baum in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, fest, wenig elastisch, in der Wärme des kochenden Wassers weich, biegsam und leicht zu formen. Er löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und anderen Oelen auf und wird daraus durch Zusatz von Alkohol oder Aether gefällt. Seine Zusammensetzung kommt der des Kautschuks nahe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0391-6 DFG

Fossile Harze.

577. In den Braunkohlen, dem Torf oder überhaupt in fossilen Pflanzen findet man stets Stoffe, welche mit den Harzen grosse Aehnlichkeit haben, sowie aber auch andere flüchtige und sauerstofffreie Stoffe, welche man gleichwohl als fossile Harze gewöhnlich bezeichnet. Wir wollen einige davon kurz beschreiben.

Bernstein. Der Bernstein ist ein fossiles Harz, welche besonders an der Ostseeküste gefunden wird, theils in dem angeschwemmten Sande, theils im Meer; er kommt aber auch in Braunkohlenlagern als Begleiter bituminösen Holzes vor.

Er ist hart, spröde, glänzend, von muscheligem Bruch, farblos bis gelbbraun gefärbt, von 1,07 specif. Gewicht. Er ist geruchlos, verbreitet aber beim Schmelzen (bei 280°), indem er sich zersetzt, einen aromatischen Geruch.

In Wasser ist er unlöslich; Alkohol, Aether, Terpentinöl lösen wenig davon; nach dem Schmelzen ist er dagegen leicht in Alkohol und Terpentinöl löslich und kann zu Firnissen verwendet werden.

Der Bernstein ist ein Gemenge von Bernsteinsäure, einem flüchtigen Oel und in Alkohol löslichem Harz, mit einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Bernsteinbitumen. Bei der trocknen Destillation geht die Bernsteinsäure nebst einem Oel über, während das veränderte Bernsteinbitumen zurückbleibt.

Ozokerit hat man einen in der Moldau und auch in den Steinkohlen von Newcastle vorkommenden Stoff genannt, der braun gefärbt ist, blättrige Structur und muscheligen Bruch besitzt. In Alkohol und Aether löst er sich wenig, leicht in Terpentinöl und fetten Oelen. Er schmilzt bei 60° und siedet bei 121°. Seine Zusammensetzung entspricht dem Verhältniss C H.

Idrialin, $C_{42} H_{14} O$. Es kommt gemengt mit Zinnober in den Schiefern zu Idria vor, welche man zur Quecksilbergewinnung anwendet. Man behandelt dieselben mit Terpentinöl in der Wärme, worauf bei dem Erkalten Idrialin in farblosen Krystallen anschiesst, die beim Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sieden. In kochendem Weingeist und Aether löst es sich wenig, nicht in Wasser.

Xyloretin, $C_{40} H_{34} O_4$. Fossiles Fichtenholz in den Moo-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0392-2 DFG

ren von Holtegaard in Dänemark enthält einige krystallisirte Kohlenwasserstoffe und ist von einem harzartigen Stoff durchdrungen, den man mit Alkohol ausziehen kann. Letzterer lässt sich beim Verdunsten gleichfalls in Krystallen erhalten; er ist farblos und vereinigt sich mit Basen. Er schmilzt bei 165°. Man hat ihn Xyloretin genannt. Auch in anderem fossilen Fichtenholz hat man ähnliche Stoffe gefunden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0393-8 DFG

XIII. Thierstoffe.

578. Wir haben schon eine Anzahl der dem Thierorganismus eigenthümlich angehörigen Stoffe kennen gelernt; so wurden unter den Bestandtheilen des Harns der Harnstoff, die Harnsäure, das Allantoïn, die Hippursäure und das Kreatinin schon beschrieben; von den Bestandtheilen der Fleischflüssigkeit haben wir schon das Kreatin, die Milchsäure, den Inosit angeführt. Es bleibt aber noch eine Anzahl von Stoffen übrig, welche sich den früheren Abtheilungen nicht unterordnen lassen und zum Theil eigene, wohl charakterisirte Gruppen bilden. Wir haben sie hier unter der Bezeichnung Thierstoffe zusammengefasst, obwohl ein Theil derselben (die eiweissartigen Stoffe) ausser in Thieren auch in den Pflanzen vorkommt, weil sie in den Thieren besonders charakterisirt sind.

Gallenstoffe.

579. Die in der Gallenblase der Thiere (oder den Gallengängen) sich sammelnde Flüssigkeit, welche in dem obersten Theil des Darmes sich mit dem Speisebrei vermischt, ist gelblich oder grün gefärbt, durch einen schleimigen Stoff dick und fadenziehend, von schwach alkalischer Reaction und bitterem Geschmack. Sie enthält etwa $^9/_{10}$ Wasser und $^1/_{10}$ feste Bestandtheile. Letztere sind bei den meisten Thierarten wohl übereinstimmend, doch in verschiedenen Verhältnissen vermengt. Ausser Schleim, den wir später näher beschreiben werden, sind Fette (Glyceride), die Alkalisalze zweier stickstoffhaltigen organischen Säuren, ein indifferenter krystallisirbarer Stoff, Cholesterin, und ein oder mehrere Farbstoffe zu erwähnen. Die Fette enthalten sowohl Oelsäure als Margarinsäure, vielleicht auch Stearinsäure.

Die stickstoffhaltigen Säuren, welche den Hauptbestandtheil der Galle ausmachen, weil sie derselben ihre charakte-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0394-4

ristischen Eigenschaften mittheilen und die Hauptmasse des trocknen Rückstandes bilden, sind:

Cholsäure und Choleïnsäure.

Behandelt man eingedampfte Ochsengalle mit absolutem Alkohol, so bleibt der Schleim und ein Theil der unorganischen Salze ungelöst zurück, während die übrigen Gallenstoffe sich lösen. Durch Digeriren mit Thierkohle entfernt man den Farbstoff und fällt auf Zusatz von Aether eine anfangs zähe, amorphe Masse aus, welche sich bei längerem Stehen in nadelförmige Krystalle verwandelt. Die Krystalle sind ein Gemenge der Alkalisalze (hauptsächlich Natronsalze) von Cholsäure und Choleïnsäure. Löst man sie in Wasser auf und setzt verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die Cholsäure krystallinisch nieder, während die Choleïnsäure gelöst bleibt.

580. Cholsäure: $HO.C_{52}H_{42}NO_{11}$. Die Cholsäure bildet farblose, haarfeine Nadeln, die, anfangs voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden, so dass sie eine papierartige, seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in kochendem, besonders aber in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagirt schwach sauer und schmeckt süss. Beim Erwärmen schmilzt sie und zersetzt sich unter Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, giebt sie eine intensiv violettroth gefärbte Flüssigkeit.

Die Cholsäure bildet mit den Basen neutral reagirende Salze; die mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalihydraten oder Salzen; die mit den schweren Metalloxyden sind meist unlöslich in Wasser. Sie krystallisiren nicht, wenn man die Lösungen eindampft, aber durch Zusatz von Aether verwandeln sie sich gewöhnlich in Krystalle.

Man kann das cholsaure Bleioxyd, $PbO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, leicht durch Fällen der entfärbten Galle mit einfach-essigsaurem Bleioxyd in farblosen Flocken gewinnen und daraus durch Schwefelwasserstoff die Cholsäure in freiem Zustande darstellen.

Die Cholsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auf, und beim Erwärmen scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Dieses Zersetzungsproduct der Cholsäure ist eine schwache Säure, Cholansäure genannt, die mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz bildet. In ihrer Zusammensetzung ist sie durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0395-0 DFG

2 Aeq. Wasser von der Cholsäure verschieden; ihre Formel ist nämlich: $C_{52} H_{41} N O_{10}$.

Kocht man dagegen die Cholsäure längere Zeit mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so spaltet sie sich in Glycocoll, $C_4 H_5 N O_4$, und eine stickstofffreie Säure, Choloïdinsäure: $C_{48} H_{39} O_9$ nach der Gleichung: $C_{52} H_{43} N O_{12} + H O = C_{48} H_{39} O_9 + C_4 H_5 N O_4$.

Die Choloïdinsäure ist eine amorphe, harzartige, leicht schmelzbare, farblose Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist, weniger in Aether. Sie reagirt sauer und bildet mit allen Basen, ausgenommen den Alkalien, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Erhitzt man die Choloïdinsäure längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure, so verändert sie ihre Eigenschaften. Sie schmilzt weniger leicht, wird unlöslich in Alkohol und Alkalien, aber leichter löslich in Aether. Man nennt den hierdurch erhaltenen Körper Dyslysin, $C_{48} H_{36} O_6$. Er unterscheidet sich durch 3 Aeq. Wasser, die er weniger enthält, von der Choloïdinsäure. Man kann denselben Stoff durch Erhitzen der Choloïdinsäure auf 200° darstellen.

Auch durch Alkalien und alkalische Erdarten wird die Cholsäure zersetzt. Kocht man eine starke Lösung von Barythydrat mit Cholsäure, so zerfällt dieselbe gleichfalls in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, welche Cholalsäure genannt wurde. Ihre Formel ist: $C_{48} H_{40} O_{10}$. Man hat daher die Gleichung:

$$C_{52} H_{43} N O_{12} + 2 H O = C_{48} H_{40} O_{10} + C_4 H_5 N O_4.$$

Die Cholalsäure, welche sich durch die Elemente von 1 Aeq. Wasser von der Choloïdinsäure unterscheidet, krystallisirt aus Alkohol mit 5 Aeq. Krystallwasser in Octaëdern und Tetraëdern des quadratischen Systems. Sie sind farblos, glasglänzend, zerbrechlich; an trockener Luft verlieren sie Wasser und werden undurchsichtig. Sie schmecken bitter und etwas süss. In kochendem Alkohol sind sie leicht löslich, schwieriger in kaltem; sie lösen sich in 27 Thln. Aether, nicht in Wasser.

Die Cholalsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche krystallisirbare Salze, mit den Erdalkalien schwerlösliche, mit den übrigen Oxyden meist unlösliche Salze.

Die Cholsäure entspricht hiernach in ihrer Zusammensetzung der Hippursäure und lässt sich als eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure mit Glycocoll ansehen, oder besser als die Amidverbindung der für sich noch nicht dargestellten Doppelsäure:

$$\underbrace{C_{48} H_{39} O_9}_{\text{Cholalsäure}} + \underbrace{C_4 H_3 O_5}_{\text{Glycolsäure}} = C_{52} H_{42} O_{14}.$$

581. Choleïnsäure, $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$. Nachdem man die Cholsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung der Galle gefällt hat, bleibt die Choleïnsäure zurück, die sich am besten auf folgende Weise isoliren lässt. Man versetzt die frische Galle mit einfach-essigsaurem Bleioxyd, wodurch neben Farbstoff und Schleim cholsaures Bleioxyd niederfällt, setzt hierauf etwas basisch-essigsaures Bleioxyd zu, um die Cholsäure noch vollständiger zu fällen, und schlägt endlich die Choleïnsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak nieder. Der Niederschlag liefert bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Choleïnsäure in freiem Zustande. Sie reagirt sauer, schmeckt bittersüss, zersetzt sich aber beim Eindampfen der Lösung, so dass der Rückstand in Wasser nicht mehr vollständig löslich ist. In Verbindung mit Alkalien ist die Choleïnsäure beständiger; sie lässt sich alsdann ohne Zersetzung kochend eindampfen. Die Alkalisalze derselben schäumen in wässeriger Lösung wie Seifenwasser; sie werden durch kein Metallsalz gefällt, ausser durch basisch-essigsaures Bleioxyd, obwohl auch dadurch unvollständig. Die Choleïnsäure zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien in Cholalsäure und Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$. — $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2 + 2HO = C_{48}H_{40}O_{10} + C_4H_7NO_6S_2$. Sie besitzt daher eine ähnliche Constitution wie die Cholsäure; nur enthält sie an der Stelle des Glycocolls Taurin. Man hat daher die Cholsäure auch Glycocholsäure, die Choleïnsäure dagegen Taurocholsäure genannt.

Das Taurin, $C_4H_7NO_6S_2$, wird am leichtesten aus roher Galle (z. B. Ochsengalle) erhalten, wenn diese mit Salzsäure längere Zeit gekocht wird, worauf man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Dyslysin abfiltrirt, eindampft und mit Weingeist versetzt, welcher das Taurin ausfällt, während das Chlornatrium und das gleichzeitig entstandene salzsaure Glycocoll gelöst bleiben. Das Taurin bildet grosse, säulenförmige Krystalle des monoklinometrischen Systems; sie sind farblos, durchsichtig, ohne Reaction und Geschmack, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem; in Alkohol und Aether unlöslich. Man kennt keine Verbindungen dieses Körpers, der sich überhaupt sehr indifferent verhält; er kann mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden und ohne mit Baryt einen Niederschlag zu geben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt er Ammoniak und Wasserstoff, während das Kali mit schwefeliger Säure und Essigsäure sich verbindet:

$$C_4H_7NO_6S_2 + 3KO + HO = KO.C_4H_3O_3 + 2(KO.SO_2) + NH_3 + 2H.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0397-2 DFG

Eine mit Taurin isomere Verbindung erhält man aus Aldehyd und zweifach-schwefeligsaurem Ammoniak in Krystallen $C_4H_4O_2 + 2SO_2 . NH_3 = C_4H_7NO_6S_2$. Sie zerfällt aber leicht wieder in Aldehyd und schwefelige Säure.

Die Galle der meisten Wirbelthiere, soweit sie untersucht ist, enthält dieselben Säuren, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt. Da nur die Choleïnsäure Schwefel enthält, so giebt der Schwefelgehalt der durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigten Galle ein gutes Mittel zur Bestimmung des Verhältnisses von Choleïnsäure und Cholsäure ab. Das reine choleïnsaure Natron enthält etwa 6 Proc. Schwefel; dieselbe Menge findet sich in der Galle der Schlangen und Hunde, welche hiernach nur Choleïnsäure enthält. Der Schwefelgehalt der anderen Gallen ist im Durchschnitt: Ochs 3, Schaf 5,5, Fuchs 5,2, Wolf 5,0, Huhn 5,0, Fisch (verschiedene Arten) 5,5 — 5,6, Kalb 4,9 Proc.

Verschieden von allen anderen bekannten Gallen ist die Schweinegalle, sie enthält nur 0,3 — 0,4 Proc. Schwefel und giebt mit verdünnten Säuren einen starken Niederschlag. Sie enthält zwei Säuren:

Hyocholsäure und Hyocholeïnsäure.

582. Die Hyocholsäure, $C_{54}H_{43}NO_{10}$, läst sich durch Zusatz von Glaubersalz zur wässerigen Lösung der eingedampften und entfärbten Schweinegalle in Verbindung mit Natron fällen, da das hyocholsaure Natron in concentrirten Salzlösungen unlöslich ist. Der mit Glaubersalzlösung ausgewaschene Niederschlag giebt, mit Salzsäure zersetzt, die Hyocholsäure in Gestalt einer farblosen harzartigen Masse. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Sie reagirt sauer, giebt aber nur mit den Alkalien in Wasser (nicht in Salzlösungen) lösliche Salze, mit den Erdalkalien und schweren Metalloxyden in Wasser unlösliche Salze. In Weingeist sind die meisten Salze löslich. Sie schmecken intensiv bitter, ohne süssen Beigeschmack.

Die Hyocholsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren und Alkalien in ähnlicher Weise wie die Cholsäure, in Glycocoll und stickstofffreie Säuren. Bei der Behandlung mit Baryt oder Kali erhält man neben Glycocoll Hyocholalsäure: $C_{50}H_{40}O_8$:

$$(C_{54}H_{43}NO_{10} + 2HO = C_{50}H_{40}O_8 + C_4H_5NO_4).$$

Diese Säure krystallisirt schwierig in kleinen Warzen, sie löst sich leicht in Alkohol, auch in Aether, nicht in Wasser. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser lösliche Salze, die aber durch Zu-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0398-8 DFG

satz concentrirter Salzlösungen gefällt werden, sowie mit den meisten Metallsalzen Niederschläge geben.

Durch Kochen mit Säuren wird die Hyocholsäure in einen dem Dyslysin ähnlichen und homologen Körper von der Formel $C_{50}H_{38}O_6$ verwandelt, indem Glycocoll frei wird: $C_{54}H_{43}NO_{10} = C_{50}H_{38}O_6 + C_4H_5NO_4$.

Die Hyocholeïnsäure (vermuthlich $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$) ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle vorhanden und wurde daher noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Sie zerfällt leicht in Taurin und Hyocholalsäure. Der Schwefelgehalt der gereinigten Schweinegalle beträgt nur 0,4 — 0,3 Proc., woraus sich ergiebt, dass die schwefelhaltige Säure im Verhältniss zur schwefelfreien Säure etwa im Verhältniss von 1:20 Aeq. vorhanden ist.

Die Schweinegalle enthält noch einen anderen schwefelhaltigen Stoff, welcher stark basische Eigenschaften besitzt, aber noch nicht genauer untersucht ist.

Lithofellinsäure: $HO.C_{40}H_{35}O_7$.

583. Diese in den orientalischen Bezoaren sich findende Säure steht zu den Gallensäuren in naher Beziehung. Beim Kochen der Bezoare mit Kali löst sie sich auf und wird durch Salzsäure gefällt, und endlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, schmilzt bei 204° und erstarrt harzartig. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, zeigt sie die Gallenreaction. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser, aber nicht in Kalilauge oder Kochsalzlösung, lösliche Salze.

Oxydationsproducte der Gallensäuren mit Salpetersäure.

584. Behandelt man Cholalsäure, Choloïdinsäure oder Hyocholalsäure mit Salpetersäure, so erhält man dieselben Producte. Beim Kochen findet eine bedeutende Einwirkung statt, die sich aber nur langsam vollendet, so dass man wiederholt neue Salpetersäure zugiessen muss. Mit den Wasserdämpfen entweicht hierbei neben Salpetersäure Essigsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure, sowie ein schweres Oel (Nitracrol), welches mit Wasser gewaschen, aber nicht destillirt werden kann. Es ist farblos, von heftigem, betäubendem und zu Thränen reizendem Geruch, wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich und zersetzt sich bei 100° unter schwacher Verpuffung. Durch wässeriges Kali

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0399-5 DFG

zerfällt es in nitracholsaures Kali und Cholacrol. Das nitracholsaure Kali krystallisirt in citronengelben glänzenden Krystallen, ähnlich wie Blutlaugensalz. Sie verpuffen schon bei 100°. Man hat ihm die Formel $KO . C_2N_4HO_9$ gegeben.

Das Cholacrol ist ein blassgelbes, schweres Oel, von betäubendem, zimmtartigem Geruch, welches gleichfalls schon bei 100°, oft unter Verpuffung sich zersetzt, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Man giebt ihm die Formel $C_8N_2H_5O_{13}$.

Der bei der Behandlung von Choloïdinsäure mit Salpetersäure in der Retorte bleibende Rückstand enthält mehrere Säuren, nämlich Cholesterinsäure, Choloïdansäure und Oxalsäure.

Die Choloïdansäure scheidet sich beim Erkalten als eine weiche krystallinische Masse ab, während die beiden anderen Säuren in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Durch Auflösen in kochendem Wasser reinigt man die Choloïdansäure; beim Erkalten scheidet sie sich in langen haarförmigen Prismen ab, die zu einer Haut eintrocknen. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen über 100° schmilzt sie und zersetzt sich zuletzt unter Schwärzung. Sie reagirt sauer und bildet mit den Alkalien leicht lösliche unkrystallisirbare Salze; mit den schweren Metalloxyden verbindet sie sich zu flockigen unlöslichen Salzen, die leicht zersetzt werden. Ihr Aequivalent ist daher unbekannt; ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $C_{16}H_{12}O_7$ dargestellt werden.

Die Cholesterinsäure, $C_8H_5O_5$, erhält man durch Neutralisation der vorhergehenden Mutterlauge mit Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei ein Gemenge von cholesterinsaurem Silberoxyd und oxalsaurem Silberoxyd niederfällt, die man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt. Ersteres Silbersalz löst sich auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Cholesterinsäure als eine gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Masse, die beim Erhitzen zersetzt wird. Die Alkalisalze und Erdalkalisalze sind in Wasser löslich und unkrystallisirbar, die Salze der schweren Metalloxyde meist flockige Niederschläge; das Silbersalz, $AgO . C_8H_4O_4$, krystallisirt allein.

Cholesterin.

585. Das Cholesterin bildet einen nie fehlenden Bestandtheil der Galle, der zuweilen in sehr ansehnlicher Menge darin vor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0400-1 DFG

kommt und sich in verschieden gestalteten festen Massen in der Gallenblase absetzt (Gallensteine). Ausserdem findet man das Cholesterin auch in vielen anderen Theilen des thierischen Organismus, namentlich in dem Gehirn, wenig im Blut, und manchen Secreten. Kocht man Gallensteine mit Weingeist aus, so krystallisirt beim Erkalten das Cholesterin in weissen glänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei dem Erwärmen erst Krystallwasser verlieren, hierauf bei 145° schmelzen und bei 360° unverändert destilliren. Es fühlt sich fettig an, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in 9 Theilen kochendem Weingeist und besonders in Aether, Eigenschaften, die es mit den Fetten theilt, weshalb man es früher Gallenfett nannte, obwohl es in seiner Zusammensetzung mit den Fetten nichts gemein hat. Es wird von Alkalien nicht verändert, von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure beim Erwärmen in Cholesterilin verwandelt. Dieses wird in verschiedenen Modificationen erhalten, die sämmtlich gleiche Zusammensetzung besitzen, aber sich durch den Schmelzpunkt, Löslichkeit in Alkohol oder Aether und andere Eigenschaften unterscheiden.

a Cholesterilin, ist unlöslich in Aether, schmilzt bei 240°; glänzende, weisse Krystallnadeln.

b Cholesterilin, löslich in Aether, schmilzt bei 255°, krystallisirt in weissen Blättchen.

c Cholesterilin, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 127°; unkrystallinische harzartige Masse.

Erwärmt man Cholesterin statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure in concentrirter Lösung, so erhält man wieder andere Modificationen.

In Betreff der Zusammensetzung des Cholesterins und der daraus abgeleiteten Producte sind die Chemiker verschiedener Ansicht. Theils geben sie für das krystallisirte Cholesterin die Formel $C_{28} H_{24} O + H O$; theils $C_{81} H_{69} O_3 + 2 H O$. Das Cholesterilin ist ein Kohlenwasserstoff, der durch Austreten von Wasser aus Cholesterin sich ableitet, dessen Formel aber ebenso verschieden angenommen wird.

Mit Salpetersäure oxydirt, liefert das Cholesterin neben flüchtigen fetten Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure u. a. m., auch die vorhererwähnte (584) Cholesterinsäure. Ein naher Zusammenhang zwischen den Gallensäuren und Cholesterin scheint auch hierdurch angedeutet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0401-7 DFG

Gallenfarbstoffe.

586. Die Galle ist stets, aber verschieden gefärbt, bald grün (besonders stark die der Vögel), bald grünbraun (z. B. die Ochsengalle), bald gelb bis braun (Schweinegalle).

Man kennt die gefärbten Stoffe der Galle noch wenig; sie lassen sich durch Thierkohle leicht entfernen. Fällt man die alkalische Lösung der Ochsengalle mit Barytwasser oder Chlorbarium, solange der Niederschlag noch rein grün gefärbt ist, zersetzt denselben mit Salzsäure und entfernt die fetten Säuren mit wenig Aether, so bleibt Biliverdin, welches dem Chlorophyll ähnlich ist. Mit Salpetersäure erwärmt, wird es erst blau, dann violett, zuletzt roth. Man benutzt diese Farbenveränderung zuweilen als Reaction auf Galle. Auch durch Oxydation der alkoholischen Lösung der Galle durch den Sauerstoff der Luft verwandelt sich der grüne Gallenfarbstoff in einen rothen, der grosse Aehnlichkeit mit dem rothen Farbstoff des Blutes besitzt.

Behandelt man den eingedampften Rückstand der Ochsengalle mit absolutem Alkohol, so bleibt neben Schleim ein brauner Farbstoff zurück, der in warmem verdünnten Weingeist sich löst und durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt wird. Dieser Bilifulvin genannte Körper ist nach dem Trocknen glänzend brandgelb, leicht löslich in Wasser. Er hinterlässt beim Verbrennen kohlensaures Natron und Kalk, und scheint daher eine salzartige Verbindung einer organischen Säure zu sein.

Leimgebende Stoffe.

587. Der thierische Organismus enthält gewisse Gebilde, welche durch die Eigenschaft charakterisirt sind, dass sie in kaltem und warmem Wasser unlöslich sind, bei fortgesetztem Kochen mit Wasser aber sich lösen (indem sie eine isomere Umwandelung erleiden) und sich in Leim verwandeln. Man hat sie deshalb leimgebende Stoffe genannt. Sie kommen sämmtlich organisirt im Thierkörper vor, meist mechanisch vermengt mit anderen Stoffen, und man rechnet hierher das Bindegewebe, die Haut, Sehnen, die Ringsfaserhaut der Venen und Lymphgefässe, seröse und fibröse Häute, Knorpel, Knochensubstanz u. s. w.

Man kennt die leimgebenden Stoffe in dem natürlichen Zustande nur wenig, weil sie sich schwierig in reinem Zustande

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0402-2 DFG

darstellen lassen, aber der durch Kochen mit Wasser daraus erhaltene Leim ist genauer untersucht.

Der aus den verschiedenen Gebilden erhaltene Leim zeigt, je nach seinem Ursprung, Unterschiede; besonders hat man zwei sehr verschiedene Leimarten zu unterscheiden, nämlich den Knochenleim (Glutin) und den Knorpelleim (Chondrin).

Knochenleim (Glutin).

588. Man rechnet hierzu den durch Kochen der Knochenknorpeln, Sehnen, Haut, Fischblase und des Bindegewebes erhaltenen Leim.

In reinem Zustande ist der Leim durchsichtig, farblos und hart, geruch- und geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Beim Erhitzen schmilzt er und zersetzt sich zuletzt unter Hinterlassung von viel Kohle. Er quillt in kaltem Wasser auf, verliert seine Durchsichtigkeit und löst sich beim Kochen leicht zu einer dicken Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Wasser, welches 1 Procent Leim enthält, wird beim Erkalten noch gallertartig. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren; dies geschieht auch durch concentrirte Essigsäure, weil diese den Leim reichlich löst; verdünnte Mineralsäuren oder Alkalien verhindern dagegen das Gelatiniren der Leimlösung nicht. In Alkohol, Aether und Oelen ist der Leim unlöslich.

Eine Leimlösung nimmt manche Stoffe in grösserer Menge auf, als reines Wasser, z. B. phosphorsauren Kalk. Alaunlösung fällt den Leim erst nach Zusatz einer grösseren Menge Kalis, als zur Fällung der reinen Alaunlösung nothwendig sein würde; der Niederschlag ist eine Verbindung von Leim und basisch schwefelsaurer Thonerde. Die Leimlösung wird weder durch neutrales, noch durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber wohl durch Einfach-Chlorquecksilber. Von Wichtigkeit ist seine Verbindung mit Gerbsäure, die man beim Vermischen der Leimlösung mit Gerbsäurelösung als weissen käsigen Niederschlag erhält, der in Wasser fast unlöslich ist. Auch die noch nicht in Leim verwandelten leimgebenden Gebilde vereinigen sich mit Gerbstoff, den sie aus einer wässerigen Lösung vollständig aufnehmen. Es entstehen hierdurch der Fäulniss nicht fähige Stoffe, wie Leder.

Leitet man Chlorgas in eine Leimlösung, so schlägt sich ein weisser fester Körper nieder, der theils in Flocken, theils als gal-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0403-8 DFG

lertartige durchsichtige Masse sich abscheidet. Derselbe enthält Chlor und zersetzt sich in feuchtem Zustande schon bei 100°.

Der Knochenleim besitzt folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,3
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	18,3
Sauerstoff	25,8
	100,0.

Er enthält meistens, vielleicht immer, eine sehr kleine Menge von Schwefel. Seine chemische Formel ist unbekannt; vermuthlich ist sein Aequivalent sehr gross.

Durch Schwefelsäure oder Alkalien wird der Leim beim Kochen allmälig zersetzt; als Endproducte erhält man (ausser anderen unkrystallisirbaren, nicht genau bekannten Stoffen) Ammoniak, Glycocoll und Leucin. Durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure liefert der Leim eine grosse Anzahl flüchtiger Producte, die sich nur zum Theil von Glycocoll und Leucin ableiten lassen, nämlich:

Benzoësäure, Capronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, sowie die Aldehyde vieler dieser Säuren, nämlich Bittermandelöl, Butyral, Acetyl-Aldehyd.

Bei der trocknen Destillation liefert der Leim eine grosse Anzahl von Producten, von welchen man nur einen Theil, namentlich die Basen, genauer kennt. Man hat dabei nachgewiesen: Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin (wahrscheinlicher Dimethylamin), Butylamin, Amylamin, Pyridin, Picolin, Lutidin; ferner eine Anzahl von Basen, Pyrrolbasen genannt, welche dadurch von den vorhergehenden verschieden sind, dass sie aus den Lösungen in Säuren beim Erhitzen sich verflüchtigen und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan purpurroth färben, sonst aber nicht genauer bekannt sind.

Der käufliche Tischlerleim wird aus verschiedenen Materialien gewonnen; zu den besseren Sorten nimmt man Abfälle von Pergament oder Thierhäuten, zu den schlechteren Sehnen oder Knochen. Man weicht diese zuerst in Kalkmilch auf, wäscht den Kalk hierauf vollständig ab und kocht in einer mit doppeltem Boden versehenen kupfernen Pfanne, bis Lösung eingetreten ist, worauf man absitzen und die klare Flüssigkeit in hölzernen Formen erkalten lässt. Die halbfeste Masse wird endlich auf Netzen getrocknet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0404-4

Die Anwendung des Leims ist bekannt; mit Zucker und Gummi vermischt, bildet er den Mundleim, mit Zuckersyrup eingedampft, das Material der Auftragewalzen der Buchdrucker. Er dient zum Klären gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten, wobei der Niederschlag die suspendirten Stoffe einhüllt und mit zu Boden nimmt. Er ist kein eigentliches Nahrungsmittel.

Chondrin (Knorpelleim).

589. Dasselbe bildet sich beim Kochen der eigentlichen (nicht verknöchernden) Knorpel, sowie der Knochen, bevor darin Knochenerde sich abgelagert hat, der Hornhaut des Auges, sowie vieler krankhaften Geschwülste. Man stellt es z. B. aus den Rippenknorpeln dar, indem diese erst längere Zeit in Wasser eingeweicht, hierauf 12 bis 24 Stunden damit gekocht werden, worauf man durch Zusatz von Alkohol das Chondrin ausfällt.

Das Chondrin gleicht dem Knochenleim in den meisten Eigenschaften und zeigt nur folgende Unterschiede: Die wässerige Lösung desselben wird durch wenig Säure (z. B. Schwefelsäure, Essigsäure) gefällt, doch löst ein Ueberschuss davon den Niederschlag wieder auf; Alaun, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd, sowie viele andere Metalllösungen fällen das Chondrin; der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungmittels oft wieder auf. Auch in der Zusammensetzung ist der Knochenleim verschieden von dem Knorpelleim; letzterer enthält in 100 Gewichtstheilen (nach Abzug der stets vorhandenen Aschenbestandtheile):

Kohlenstoff	50,0
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	14,4
Sauerstoff	29,0
	100,0.

Eiweissartige Stoffe (Proteïnstoffe).

590. In dem Thierkörper findet man eine Anzahl von Stoffen, theils in fester Form abgeschieden, theils in Flüssigkeiten (wie Blut, Fleischflüssigkeit, Milch) gelöst, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften sowohl, als auch ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit einander übereinstimmen, obwohl sich auch bestimmte Unter-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0405-0 DFG

schiede auffinden lassen. Man hat sie schon lange eiweissartige Stoffe genannt (weil das Eiweiss sich als Prototyp dieser Gruppe ansehen lässt), später aber gab man ihnen den Namen Proteïnstoffe (von πρῶτος, der erste), eine Bezeichnung, die leicht zu Irrungen Anlass geben kann, insofern man Proteïn ein in ihnen angenommenes zusammengesetztes Radical nannte, dessen Nichtexistenz später erwiesen wurde.

Die eiweissartigen Stoffe kommen aber nicht allein im Thierorganismus vor, sondern auch in den Pflanzen, und es ist selbst gewiss, dass sie eigentlich in den Pflanzen erzeugt und in dem Thierkörper nur modificirt werden. Sie besitzen folgende allgemeine Eigenschaften.

Sie kommen in mehreren Modificationen vor, gewöhnlich in zwei, einer löslichen und einer unlöslichen. In der ersteren finden sie sich in den Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenkörpers, in die letztere gehen sie theils ohne weiteres Zuthun, theils beim Kochen mit Wasser, oder durch Berührung mit wasserfreiem Alkohol, Säuren oder Alkalien über.

Die lösliche Modification derselben lässt sich aus den betreffenden Flüssigkeiten durch Verdunsten bei niedriger Temperatur (unter 50°) in fester Form darstellen, und man erhält sie so als durchscheinende, dem arabischen Gummi ähnliche Massen, ohne Geruch und Geschmack, die sich in Wasser lösen, von Alkohol und Aether aber nicht aufgenommen werden. In einzelnen Fällen hat man eiweissartige Stoffe auch in Krystallformen beobachtet (Hämatokrystallin).

Die wässerige Lösung derselben wird durch Alkohol, Mineralsäuren, Gerbsäure, sowie durch viele Metallsalze (z B. Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Quecksilberoxydsalze) gefällt; der Niederschlag enthält meistens nicht mehr die lösliche, sondern die unlösliche Modification.

Im unlöslichen Zustande sind diese Stoffe unkrystallisirbare, farblose, theils organisirte, theils flockige oder klumpige geruch- und geschmacklose Massen, die in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich sind. Verdünntes Kali löst sie bei gelindem Erwärmen leicht auf, und auf Zusatz von Säuren scheiden sie sich mehr oder weniger verändert wieder ab. Concentrirte Essigsäure und gewöhnliche Phosphorsäure lösen sie auf; die saure Lösung giebt mit Ferrocyankalium und Ferridcyankalium unlösliche Niederschläge. Auch in sehr verdünnten Mineralsäuren lösen sie sich häufig auf, oder quellen gallertartig auf; ein grösserer Zusatz von Säuren bringt einen Niederschlag hervor. Concentrirte Chlor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0406-6 DFG

wasserstoffsäure (oder mässig verdünnte Schwefelsäure) löst sie in der Wärme unter Zersetzung; beim Kochen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung in Säuren intensiv blau oder violett, zuletzt braun. Concentrirte Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb. Eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure (die gleichzeitig Oxyd- und Oxydulsalz enthält) bewirkt mit ihnen eine intensiv rothe Färbung der Lösung, besonders bei gelindem Erwärmen. Mit starker Schwefelsäure und Zuckerlösung versetzt, geben sie eine anfangs rothe, später mehr violette Lösung. Beim Erhitzen schmelzen sie erst in hoher Temperatur und zersetzen sich unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruchs (nach verbranntem Horn).

Hinsichtlich der Zusammensetzung zeigen die eiweissartigen Stoffe grosse Aehnlichkeit; sie enthalten Kohlenstoff (50 bis 54 Proc.), Wasserstoff (etwa 7 Proc.), Stickstoff (15 bis 17 Proc.), Sauerstoff (etwa 25 Proc.), Schwefel (von 0,9 bis 1,7 Proc.) und manche vielleicht auch Phosphor. Sie hinterlassen bei dem Verbrennen gewöhnlich eine kleine Menge (0,5 bis 1,5 Proc.) feuerbeständiger Stoffe, namentlich phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, welche durch Behandlung mit Säuren nicht völlig von der organischen Substanz getrennt werden können.

Unter den im löslichen Zustande im thierischen Organismus vorkommenden Stoffen dieser Gruppe hat man drei verschiedene Arten unterschieden. Die eine schlägt sich aus den Flüssigkeiten nieder, kurz nachdem sie dem thierischen Organismus entnommen sind, ohne dass eine Aenderung in der Reaction der Flüssigkeit dabei eintritt. Man nennt diesen freiwillig gerinnenden Stoff Fibrin. Eine andere Art charakterisirt sich durch die Eigenschaft, beim Erhitzen der Lösungen auf 60 bis 70° zu gerinnen; man nennt diese Art Albumin. Eine dritte Art scheidet sich auf Zusatz der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) allmälig ab; sie wird Caseïn genannt.

Es giebt aber nicht bloss ein Albumin, ein Fibrin und ein Caseïn, sondern es zeigen sich bei diesen wieder bestimmte Unterschiede (namentlich auch in der Zusammensetzung), so dass man vielmehr diese Namen als Bezeichnungen für drei verschiedene Gattungen ansehen muss.

1) Albumin und verwandte Stoffe.

591. Albumin der Eier (Eiweiss). Es findet sich in dem Weissen der Vogeleier gelöst und wird daraus möglichst rein er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0407-2 DFG

halten, wenn man dasselbe mit Wasser vermischt, filtrirt und die Lösung in einer 50° nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Der trockne Rückstand wird zur Entfernung von Fett mit Alkohol und Aether ausgezogen. Es ist eine gelbliche, durchsichtige Masse, von 1,314 specif. Gewicht, die auf Zusatz von Wasser erst aufquillt, später sich löst. Es reagirt alkalisch und enthält eine beträchtliche Menge von freiem Alkali und Salzen (etwa 5 Proc.), die sich durch Wasser zum Theil entfernen lassen, da sie sich schneller lösen als der organische Stoff; das durch rasches Abwaschen von Alkalien befreite Albumin löst sich in reinem Wasser nicht mehr auf.

Fällt man eine Eiweisslösung durch basisch essigsaures Bleioxyd und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag, in Wasser vertheilt, mit Kohlensäure, so löst sich das Albumin auf, gleichzeitig aber auch etwas Bleioxyd, das man durch Schwefelwasserstoff ausfällen kann. Die filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten unter 50° lösliches Albumin, von schwach saurer Reaction (von einem Gehalt an Essigsäure herrührend). Es ist frei von unorganischen Bestandtheilen.

Die wässerige Albuminlösung fängt bei dem Erhitzen auf 60° an sich zu trüben, bei 75° haben sich grosse Flocken abgeschieden; je verdünnter die Lösung ist, um so stärker muss man erwärmen, damit die Gerinnung des Albumins erfolge. Hat man das mit dem Albumin verbundene freie Alkali vor dem Erhitzen nicht mit Essigsäure neutralisirt, so bleibt ein Theil des Albumins in Lösung, und durch Zusatz von Alkalien kann man sogar die Gerinnung des Albumins völlig verhindern. Bei der Gerinnung des Eiweisses beobachtet man deutlich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Eiweisslösung wird auch durch Zusatz von Alkohol gefällt; starker Weingeist verwandelt das Albumin in die unlösliche Modification, verdünnter Weingeist fällt es ohne Veränderung. Kreosot, Anilin und andere Producte der trocknen Destillation coaguliren Albumin. Die meisten Mineralsäuren (die dreibasische Phosphorsäure macht eine Ausnahme) fällen die Albuminlösung; der Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit coagulirtem Albumin; versucht man die überschüssige Säure durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlage zu entfernen, so löst sich derselbe meistens wieder ganz auf. Die meisten organischen Säuren, z. B. Essigsäure, fällen das Eiweiss nicht; verdünnt man indessen eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit viel Wasser, oder setzt man eine concentrirte Koch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0408-8 DFG

salzlösung zu, so schlägt sich das Albumin nieder. Auch durch gelindes Erwärmen mit Alkalien wird das lösliche Albumin in die unlösliche Modification verwandelt, welche jedoch in den Alkalien gelöst bleibt, aber durch Neutralisation mit Essigsäure gefällt werden kann. Die meisten Salze der schweren Metalloxyde geben mit Eiweiss Niederschläge.

592. Albumin des Blutes. Das farblose Blutserum enthält die lösliche Modification eines Albumins, welches dem Eiweiss so nahe steht, dass beide durch Reactionen kaum bestimmt unterschieden werden können. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Blutalbumin indessen nicht gefällt. Bei der Gerinnung desselben wird kein Schwefelwasserstoff frei. Eiweiss und Blutalbumin bewirken im löslichen Zustande eine Drehung der Polarisationsebene nach links.

Man fand folgende Zusammensetzung beider Albuminarten:

	Eiweiss.	Blutalbumin.
Kohlenstoff	53,4	53,0
Wasserstoff	7,0	7,1
Stickstoff	15,6	15,6
Sauerstoff	22,4	23,1
Schwefel	1,6	1,2
	100,0	100,0.

Die chemische Formel des Albumins ist unbekannt; der Schwefelmenge zufolge muss das Eiweiss über 90, und das Blutalbumin über 110 Aequivalente Kohlenstoff enthalten.

593. Albumin des Eigelbs (Vitellin). In dem Eidotter findet sich ein von dem Eiweiss verschiedener Stoff in löslicher Form, den man Vitellin genannt hat. Dasselbe ist mit Fett und Farbstoff vermengt, wovon es sich in löslicher Form nicht ganz befreien lässt. Schüttelt man Eigelb mit Wasser, so erhält man eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, die bei 70° coagulirt; sie reagirt neutral oder schwach sauer und wird durch Alkohol oder Mineralsäuren gefällt, nicht durch neutrale Blei- oder Kupfersalze. Erhitzt man Eidotter bis 100° und kocht die getrocknete und gepulverte Masse mit Aether aus, so bleibt farbloses geronnenes Vitellin zurück, das von geronnenem Eiweiss nur durch die Zusammensetzung zu unterscheiden ist. Diese fand man nämlich (nach Abzug von 4,6 Proc. Asche):

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0409-6

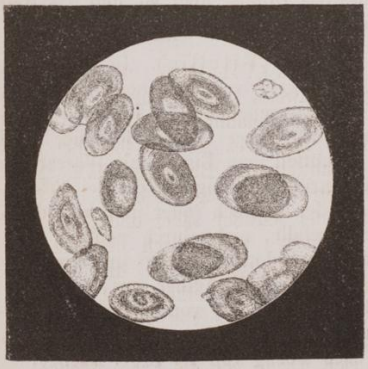
Kohlenstoff	52,8
Wasserstoff	7,3
Stickstoff	16,4
Sauerstoff	21,5
Schwefel	1,2
Phosphor?	0,8
	100,0.

Es ist indessen noch zweifelhaft, ob der gefundene Phosphorgehalt dem organischen Stoff zugehört, oder ob er als Phosphorsäure zu den unorganischen Bestandtheilen gerechnet werden muss.

594. Globulin (Krystallin). In der Krystalllinse der Augen und in den Blutkörperchen finden sich eigenthümliche albuminartige Stoffe, die man für identisch hält, obwohl der letztere niemals in ganz reinem Zustande dargestellt wurde. Betrachtet man das rothe Blut unter dem Mikroskope, so sieht man, dass es eine Mischung einer fast farblosen Flüssigkeit mit kleinen rothen Kügelchen ist, die in der Flüssigkeit herumschwimmen. Diese Blutkügelchen besitzen bei den verschiedenen Thierarten verschiedene Form und Grösse. Die des Menschen sind rundlich und haben einen Durchmesser von $^1/_{133}$ Millimeter, die des Froschblutes sind mehr oval, nach der längsten Richtung $^1/_{45}$ Millimeter gross.

Fig. 35 stellt die Blutkügelchen des Frosches dar; es sind biconvexe elliptische Scheiben, die mit einer dünnen Haut umgeben sind, welche eine roth gefärbte zähe Flüssigkeit einschliesst. Sie halten sich in dem Blute lange Zeit ohne Veränderung, aber in Wasser gebracht schwellen sie stark auf (durch endosmotische Wirkung) und zerplatzen zuletzt. Um die darin enthaltenen Stoffe von den in der Blutflüssigkeit enthaltenen zu trennen, versetzt man Blut mit einer gesättigten Glaubersalz-

Fig. 35.



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0410-6

lösung (worin die Blutkügelchen unverändert bleiben) und filtrirt durch Papier. Die Blutkügelchen bleiben auf dem Filter zurück und können mit Glaubersalzlösung ausgewaschen werden. Entfernt man das beigemengte Glaubersalz mit Wasser, so tritt bald ein Aufschwellen und Zerplatzen der Blutkügelchen ein, wodurch ihr Inhalt mit Wasser sich mischt und aus der Lösung durch Verdunsten unter 50° in fester Form dargestellt werden kann. Es ist Globulin, gemengt mit Blutfarbstoff und Salzen.

Aus der Krystalllinse kann man das Globulin (das man früher als besonderen Stoff ansah und Krystallin nannte) leichter rein erhalten. Man neutralisirt die Flüssigkeit der Krystalllinse mit Essigsäure und verdunstet bei niederer Temperatur zur Trockne. Es hinterbleibt eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in Wasser aufquillt und sich wieder löst. Beim Erwärmen coagulirt das Globulin erst in höherer Temperatur als Albumin; bei 70° fängt die Lösung an zu coaguliren und bei 92° tritt Gerinnung ein, die indessen weniger compact ist, als die von Eiweiss. Das Globulin wird weder von Ammoniak, noch von Essigsäure aus seinen Lösungen gefällt. Hat man es aber erst mit Ammoniak versetzt, so giebt Essigsäure damit einen Niederschlag, sowie auch umgekehrt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Ammoniak gefällt wird.

Das Globulin wird auch durch Einleiten von Kohlensäure aus seiner wässerigen Lösung gefällt, in reinem Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf.

Die unlösliche Modification des Globulins lässt sich von den vorhergehenden Albuminstoffen nicht unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	54,3
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	16,5
Sauerstoff	21,0
Schwefel	1,2
	100,0.

Da das Globulin des Blutes von dem Blutfarbstoff nicht ganz befreit werden kann, so wollen wir letzteren Stoff zugleich hier beschreiben.

Blutfarbstoff (Hämatin).

595. Der rothe Stoff, welcher die Ursache der Färbung der Blutkörperchen ist, konnte in löslicher Form noch nicht von dem Globulin getrennt werden. Erhitzt man das nach obiger Weise

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0411-2 DFG

erhaltene Gemenge von Globulin und Blutfarbstoff zum Kochen, so coaguliren beide; durch Behandlung des getrockneten und zerriebenen Coagulums mit schwefelsäurehaltigem Weingeist löst man den Farbstoff auf. Die braunrothe Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, verdunstet und endlich durch Behandlung mit Wasser von schwefelsaurem Ammoniak getrennt. Man erhält so den veränderten Blutfarbstoff als eine rothbraune, glänzende feste Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren unlöslich ist. Mit Säuren versetzter Alkohol löst ihn dagegen leicht auf, sowie auch verdünnte Alkalien. Beim Kochen verändert letztere Lösung ihre hellrothe Farbe und wird dunkelroth oder selbst grün. Der Blutfarbstoff enthält eine bedeutende Menge von Eisen, das durch Schwefelalkalimetalle als Schwefeleisen abgeschieden werden kann (nicht durch Alkalien). Behandelt man Blutfarbstoff mit concentrirter Schwefelsäure, so enthält die Lösung Eisen, während ein gleichfalls braunrother und eisenfreier Stoff ungelöst bleibt. Auch durch Behandlung mit Chlor wird Eisen in Lösung übergeführt, aber die Farbe gleichzeitig zerstört.

Der veränderte Blutfarbstoff, nach obiger Methode dargestellt, enthält in 100 Theilen etwa:

Kohlenstoff	64,9
Wasserstoff	5,3
Stickstoff	10,5
Sauerstoff	12,7
Eisen	6,6
	100,0.

Hämatoïdin. Wenn Blut aus den Blutgefässen in Höhlungen des thierischen Körpers austritt und längere Zeit stagnirt, so findet man darin gewöhnlich mikroskopische, rothe, rhombische, säulenförmige Krystalle, welche man Hämatoïdin genannt hat, weil man vermuthet, dass sie aus dem Hämatin durch Umwandlung entstanden sind. Es löst sich weder in Wasser, Alkohol, Aether, noch in verdünnten Säuren. In Kali quellen die Krystalle auf und lösen sich, lassen sich jedoch nicht wieder daraus durch Säuren fällen, so dass die Substanz wahrscheinlich eine Zersetzung erlitten hat. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, wobei die anfänglich braunrothe Farbe allmälig in grün, blauroth, zuletzt in gelb sich umändert.

Die Zusammensetzung des Hämatoïdins ist gänzlich unbekannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0412-8 DFG

2) Fibrin und ähnliche Stoffe.

596. Fibrin des Blutes (Blutfaserstoff). Das Fibrin kommt in einer löslichen und zwei unlöslichen Modificationen vor. Das frisch aus dem Thierkörper genommene Blut verändert nach längerem oder kürzerem Stehen (gewöhnlich nach wenigen Minuten) seine Beschaffenheit; es gerinnt. Nach einiger Zeit hat es sich in eine fast farblose Flüssigkeit (Serum) und einen gelatinösen elastischen, tief roth gefärbten Theil (Blutkuchen) geschieden. Diese Gerinnung des Blutes wird von einem gallertartig sich ausscheidenden Stoff (Fibrin) verursacht, welcher die Blutkügelchen einschliesst und, indem er sich mehr und mehr zusammenzieht, zuletzt das Serum frei von Blutkügelchen abscheidet. Bindet man den Blutkuchen in feine Leinwand und knetet ihn in einem Strom von Wasser längere Zeit, so zertheilen sich die Blutkügelchen in dem Wasser, und in dem Tuche bleibt das Fibrin in farblosen Fäden zurück.

Das Fibrin erhält man leichter durch Schlagen von frischem, noch nicht geronnenem Blut mit einem Stab, wobei die Ausscheidung des Fibrins sehr beschleunigt wird; es hängt sich in langen dicken Fäden hierbei an den Stab und schliesst nur wenige Blutkörperchen ein, die durch Waschen mit Wasser leicht entfernt werden.

Zur Befreiung von beigemengten Stoffen (besonders Fetten) behandelt man es noch mit Alkohol und mit Aether.

Die Eigenschaften des Fibrins im löslichen Zustande sind so gut wie unbekannt, da es sowohl bei Abschluss als bei Zutritt von Luft schnell in den unlöslichen Zustand übergeht, sobald es aus dem Organismus genommen wird. Es wird weder durch Ammoniak, noch durch Essigsäure aus der Lösung gefällt; dagegen durch Aether, wodurch es von dem Albumin sich unterscheidet.

Frisch dargestelltes geronnenes Fibrin stellt farblose, weiche, elastische Fasern dar, die in Wasser unlöslich sind. Setzt man eine geringe Spur Säure zu dem Wasser (z. B. $^1/_{1000}$ Salzsäure), so quillt das Fibrin bedeutend auf und wird durchscheinend, ohne sich zu lösen; die Gallerte schrumpft aber wieder zusammen, wenn man etwas mehr Säure zusetzt. In reinem Wasser quillt sie hierauf wieder wie ein Schwamm auf. Das Fibrin löst sich leicht in salpeterhaltigem Wasser (oder überhaupt in Salze enthaltendem Wasser), wenn es mehrere Stunden lang bei 30 — 40°

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0413-4

damit digerirt wird. Die Lösung verhält sich wie Albuminlösung; sie gerinnt beim Kochen und giebt auf Zusatz von Essigsäure einen Niederschlag (wie dies bei Albuminlösung, die mit Salzlösungen vermischt ist, gleichfalls der Fall ist). Nicht alles Fibrin besitzt die Eigenschaft, sich in Salzwasser zu lösen, namentlich fehlt sie öfters bei Fibrin aus arteriellem oder krankhaftem Blut, während Fibrin aus normalem venösen Blut sich stets löst. Das Fibrin erleidet durch Sauerstoffgas eine Veränderung; es nimmt Sauerstoff auf und scheidet Kohlensäure ab. In Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd bewirkt es eine lebhafte Zersetzung desselben, wobei unter Aufbrausen Sauerstoff entweicht.

Das Fibrin erhält durch das Trocknen in der Wärme oder durch Zusatz von absolutem Alkohol andere Eigenschaften (dritte Modification); es oxydirt sich nicht mehr an der Luft, hat keine Wirkung auf Wasserstoffhyperoxyd und lässt sich überhaupt von gekochtem Eiweiss nicht unterscheiden, ausser durch seine Zusammensetzung. Diese wurde gefunden, nach Abzug der etwa 0,5 Proc. betragenden Asche:

Kohlenstoff	52,6
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	17,4
Sauerstoff	21,8
Schwefel	1,2
	100,0.

Besonders der niedrigere Gehalt an Kohlenstoff und die grössere Stickstoffmenge unterscheidet das Fibrin von dem Albumin des Blutes.

Lässt man Fibrin in verschlossenen Gefässen längere Zeit mit Wasser vermengt in mässiger Wärme stehen, so geht es in Fäulniss über, die sich durch ammoniakalischen Geruch bald zu erkennen giebt. Das Fibrin löst sich auf und die Lösung gerinnt bei dem Erhitzen wie Eiweiss. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung des Blutalbumins, wonach sich annehmen lässt, dass das Fibrin in Albumin und andere gelöst bleibende Stoffe verwandelt wurde.

597. Fleischfibrin (Muskelfaserstoff). Die Muskeln bestehen wesentlich aus äusserst kleinen Fäserchen, die zu Bündeln vereinigt sind, zwischen welchen sich Bindegewebe, Nerven, Blutgefässe und andere Capillaren verzweigen.

Man weiss nicht, ob alle einzelnen Fäserchen identisch sind

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0414-0 DFG

(es ist vielmehr wahrscheinlich, dass sie aus zum Theil verschiedenen Stoffen bestehen); jedenfalls kann man sie nicht mechanisch trennen. Behandelt man Muskelfleisch mit Wasser, so lösen sich Fleischmilchsäure, Kreatin, Kreatinin, zuweilen auch eine stickstoffhaltige Säure, Inosinsäure], Inosit, viele Salze, sowie Albumin und einige nicht bekannte unkrystallinische Stoffe (Extractivstoffe) auf, während die Muskelfasern gemengt mit allen unlöslichen Theilen zurückbleiben. Behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (von $^1/_{1000}$ Gehalt), so löst sich das Fleischfibrin auf und man erhält eine durch Fett getrübte Flüssigkeit, aus welcher bei der Neutralisation mit Alkali das Gelöste als gallertartiger, weisser Brei sich niederschlägt. Man muss denselben mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag löst sich leicht in Kalkwasser auf; beim Kochen gerinnt diese Lösung wie Eiweiss. Die Lösung des Fleischfibrins in Salzsäure wird auch (wie Eiweiss) durch Zusatz von Salzlösungen gefällt.

Die Zusammensetzung des Fleischfibrins nähert sich mehr der des Albumins, als der des Blutfibrins.

Kohlenstoff	54,8
Wasserstoff	7,3
Stickstoff	16,2
Sauerstoff	20,6
Schwefel	1,1
	100,0.

598. Von den in den Muskeln vorkommenden löslichen Stoffen haben wir nur die Inosinsäure noch nicht näher beschrieben. Sie wurde nicht in dem Fleisch aller Thiere gefunden, sondern hauptsächlich in dem Hühnerfleisch.

Die Inosinsäure, $HO.C_{10}H_5N_2O_{10}$, krystallisirt nicht, sondern wird aus ihrer syrupdicken wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol als eine feste, harte Masse gefällt. Sie röthet Lackmus und schmeckt angenehm fleischbrühartig. Mit den Basen bildet sie neutrale, meist krystallisirbare Salze. Das Barytsalz, $BaO.C_{10}H_5N_2O_{10} + 7HO$, krystallisirt in vierseitigen stark perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. Man erhält dieses Salz auf Zusatz von Alkohol zu der Mutterlauge des Kreatins, welches unter Anwendung von Baryt aus Fleisch dargestellt wurde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0415-6 DFG

3) Caseïn.

599. Das Caseïn (Käsestoff) ist der charakteristischste Stoff der Milch der Säugethiere. Versetzt man die Milch mit ihrem gleichen Volum Wasser und Salzsäure, so scheidet sich ein voluminöses Coagulum von einer gelblichen klaren Flüssigkeit. Den Niederschlag vertheilt man in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist, und presst ihn wiederholt ab. Vermischt man denselben hierauf mit reinem Wasser, so löst sich das Caseïn auf und kann durch Filtration von beigemengtem Fett befreit werden. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron scheidet sich aus dem Filtrat das gelöste Caseïn ab. Leichter noch ist es, das aus der Milch durch Salzsäure gefällte Coagulum zuerst in kohlensaurem Natron zu lösen, von dem als Rahm sich abscheidenden Fett die Caseïnlösung zu trennen und durch Zusatz von Salzsäure zu fällen, den Niederschlag aber mit Aether von Fett zu befreien.

Das Caseïn scheidet sich aus wässerigen Flüssigkeiten in voluminösen farblosen Flocken ab, die beim Trocknen zu einer hornartigen Masse sich vereinigen.

Das Caseïn in seiner löslichen Modification löst sich sowohl in alkalischen Flüssigkeiten als in sehr verdünnten Säuren auf, nicht in Wasser. Bringt man diese Caseïnlösungen (schwach alkalische bei gewöhnlicher Temperatur, schwach saure bei etwa 50°) mit der Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) in Berührung, so schlägt sich das Caseïn nieder, indem es durch diesen als Ferment wirkenden Körper in die unlösliche Modification verwandelt wird. Auch durch Säuren wird aus alkalischen Lösungen das Caseïn gefällt (selbst durch Essigsäure, Milchsäure und ähnliche organische Säuren), sobald die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben ist. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder Schwefelsäure löst den Niederschlag wieder auf; durch Zusatz einer grösseren Menge von Säure entsteht wieder ein Niederschlag, weil das Caseïn in etwas concentrirteren Säuren unlöslich ist. Der letzte Niederschlag enthält die angewendete Säure in Verbindung mit Caseïn. Versucht man denselben auszuwaschen, so quillt er auf, und löst sich zuletzt, namentlich in der Wärme, ganz in Wasser auf; diese Lösung wird durch Neutralisation mit Alkali wieder gefällt, doch löst der geringste Ueberschuss davon das gefällte Caseïn wieder.

Das Caseïn löst sich auch in Kalk- und Barytwasser leicht auf, beim Erhitzen coagulirt diese Lösung wie Eiweiss; auch Chlor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0416-2 DFG

calcium, schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia geben in alkalischen Caseïnlösungen beim Erwärmen zum Kochen einen Niederschlag.

Verdunstet man eine alkalische oder saure Lösung von Caseïn, so überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer durchsichtigen zähen Haut, welche kein Caseïn mehr ist, sondern durch den Sauerstoff der Luft verändertes Caseïn.

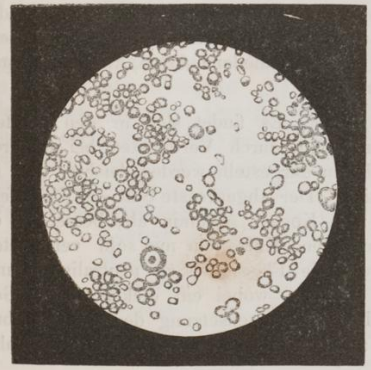
Das Caseïn löst sich auch in Alkohol in beträchtlicher Menge auf, wenn dieser eine geringe Menge Säure oder Alkali enthält; Aether fällt es aus dieser Lösung in weissen Flocken.

Die Zusammensetzung des Caseïns nähert sich der des Albumins, doch enthält es weniger Schwefel als Eiweiss. Nach übereinstimmenden Analysen enthält es in 100 Theilen:

Kohlenstoff	53,6
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,7
Sauerstoff	22,6
Schwefel	1,0
	100,0.

600. Die Milch der Säugethiere enthält neben Caseïn noch viele andere Stoffe. Betrachtet man dieselbe unter dem Mikroskop, so sieht man eine Menge kleiner Kügelchen (von 0,01 — 0,03 Millimeter Durchmesser), Fig. 36, welche die Ursache der eigenthümlichen Undurchsichtigkeit der Milch sind. Die Kügelchen enthalten Fett, welches von einer sehr feinen Haut eingeschlossen ist. Wird die frische Milch ruhig stehen gelassen, so sammelt sich ein grosser Theil des Fettes, weil es leichter ist, auf der Oberfläche an und bildet den Rahm. Schüttelt man Milch mit Aether, so löst sich das Fett nicht auf, weil es durch die Hülle vor der

Fig. 36.



Berührung mit Aether geschützt ist; setzt man aber gleichzeitig Essigsäure zu und erwärmt, so löst sich die Haut auf und das Fett wird vom Aether aufgenommen.

Die Milch enthält ausser Caseïn und Fett noch verschiedene Stoffe in Lösung, namentlich Milchzucker und viele Salze, z. B. phosphorsaure Alkalien und Erden, kohlensaure Alkalien, Chlornatrium u. a. Lässt man Milch einige Zeit stehen, so erleidet das Caseïn eine freiwillige Zersetzung; das in einen Zustand von Fäulniss übergegangene Caseïn wirkt hierauf als Ferment und veranlasst die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure, welche zuerst die alkalische Reaction der Milch aufhebt und zuletzt sie sauer macht. Das Caseïn schlägt sich hierbei in dicken Klumpen nieder. Dasselbe Gerinnen der Milch lässt sich auch, ohne dass sie ihre alkalische Reaction verliert, durch Lab bewirken. Das hierbei niederfallende Caseïn hüllt das Fett ein und nimmt zugleich die grösste Menge der phosphorsauren Erdalkalisalze mit. Das aus alkalischen Flüssigkeiten durch Lab gefällte Caseïn enthält bis 6 Proc. unorganische (hauptsächlich phosphorsaure) Salze; es löst sich nicht in kohlensaurem Natron auf, wenn man es nicht durch Säuren vorher von den unlöslichen Salzen befreit hat.

Dem Caseïn ähnliche Stoffe hat man noch in anderen thierischen Flüssigkeiten, namentlich in dem Blut, in geringer Menge gefunden.

Eiweissartige Pflanzenstoffe.

601. Die in den Pflanzen vorkommenden eiweissartigen Stoffe gleichen den in den Thieren vorkommenden in so hohem Grade, dass sie häufig nicht von einander unterschieden werden können. Auch bei ihnen hat man drei verschiedene Arten, Albumin, Fibrin und Caseïn, unterschieden.

602. Pflanzenalbumin. Es findet sich in den meisten Pflanzensäften gelöst und kann durch Verdunsten bei niederer Temperatur in löslicher Form dargestellt werden, leichter aber in der unlöslichen Modification. Der abgepresste Saft der Kartoffeln scheidet beim Erhitzen zum Kochen Albumin ab; besser ist es jedoch, in Scheiben geschnittene Kartoffeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure auszulaugen, die Flüssigkeit zu neutralisiren und hierauf zum Kochen zu erhitzen, wobei ein dickes weisses Gerinsel sich abscheidet. Die Zusammensetzung des Pflanzenalbumins ist den Analysen zufolge mit der des Blutalbumins nahe übereinstimmend:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0418-4 DFG

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	23,0
Schwefel	0,9
	100,0.

603. Pflanzenfibrin hat man einen Bestandtheil des Klebers genannt. Knetet man Weizenmehl mit wenig Wasser zu einem steifen Teig und lässt auf diesen einen feinen Wasserstrahl fliessen, so führt dieser allmälig alles Stärkmehl in aufgeschlemmter Form weg, und der Rückstand besitzt eine zähe, kleberige Beschaffenheit, weshalb er den Namen Kleber erhielt. Behandelt man denselben mit kochendem verdünntem Weingeist, so löst sich ein Theil auf, und das sogenannte Pflanzenfibrin bleibt ungelöst zurück. Es ist eine grauweisse elastische Masse, die sich in verdünntem Kali leicht löst und durch Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure löst es sich auf, durch Zusatz von Salzlösungen schlägt es sich wieder nieder, sowie auch bei der Neutralisation mit Alkalien (oder Ammoniak), doch löst der geringste Ueberschuss davon es wieder auf. Nach dem Kochen ist es in Ammoniak unlöslich. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	53,4
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	22,8
Schwefel	1,1
	100,0.

604. Pflanzenleim (Gliadin). Der bei dem Auskochen des Klebers mit Weingeist sich lösende Theil hat den Namen Pflanzenleim erhalten. Gewöhnlich scheiden sich beim Erkalten Flocken eines wenig löslichen Stoffes ab, während der Pflanzenleim gelöst bleibt und beim Verdampfen der Lösung als eine zähe, knetbare Masse zurückbleibt, die in Wasser unlöslich ist. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	53.6
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,7
Sauerstoff	22,6
Schwefel	1,0
	100,0.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0419-1 DFG

605. Pflanzencaseïn (Legumin). Man erhält dasselbe leicht aus Bohnen, Erbsen oder Linsen, wenn man diese in warmem Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt und so lange stehen lässt, bis das Stärkmehl und die Fasern sich gesetzt haben, worauf man aus der durch Fett getrübten Flüssigkeit durch Zusatz von Essigsäure das Pflanzencaseïn fällt. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Caseïn der Milch.

Ein ähnlicher Stoff findet sich in vielen ölreichen Samen, z. B. den Mandeln, aus welchen er durch Wasser ausgezogen und durch Essigsäure gefällt werden kann. Er zeigt in seinem Verhalten geringen Unterschied von dem aus den Leguminosen dargestellten Caseïn. Beide Stoffe werden durch Lab aus ihren Lösungen gefällt. Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist:

	Pflanzencaseïn aus Leguminosen.	Pflanzencaseïn aus Mandeln u. Pflaumen.
Kohlenstoff	50,5	50,8
Wasserstoff	6,8	6,7
Stickstoff	18,0	18,7
Sauerstoff	24,2	23,5
Schwefel	0,5	0,3
	100,0	100,0.

Zersetzungen der eiweissartigen Stoffe.

606. Die eiweissartigen Stoffe lösen sich in verdünnter Kalilösung in der Kälte leicht auf und werden durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. Erwärmt man aber die Lösung längere Zeit auf 50 — 60°, so tritt Zersetzung ein, welche sich zuerst durch die Bildung von Schwefelkalium zu erkennen giebt. Setzt man nämlich wenig Bleioxydlösung zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei, ein Beweis, dass sich Schwefelkalium gebildet hatte. Fällt man nach längerer Digestion mit verdünnter Kalilauge von 1 bis 2 Proc. Gehalt durch Zusatz von Essigsäure den gelösten Stoff aus, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse austrocknet; in überschüssiger Essigsäure und in Ammoniak ist er leicht löslich. Die Zusammensetzung dieses Stoffes, den man Proteïn nannte, weil man fälschlich glaubte, er sei die schwefelfreie Grundlage aller sogenannten Proteïnstoffe, ist nicht stets dieselbe, wenn man ihn aus verschiedenen eiweissartigen Stoffen darstellt, auch in den Eigenschaften zeigen sich unbedeutende Unterschiede. Die Zusammensetzung des Proteïns ist den Analysen zufolge·

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0420-2

	Sogenanntes Proteïn aus Eiweiss	aus Fibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	54,0	53,1	54,6
Wasserstoff	7,1	6,9	7,1
Stickstoff	15,6	14,1	15,8
Sauerstoff	21,8	25,2	21,8
Schwefel	1,5	0,7	0,7
	100,0	100,0	100,0.

Obgleich daher eine bedeutende Menge von Schwefel bei der Behandlung des Eiweisses mit Kali an dieses tritt, so enthält doch das daraus dargestellte Proteïn fast ebenso viel Schwefel als das Eiweiss selbst, woraus folgt, dass neben dem Proteïn ein oder mehrere andere Stoffe entstanden sein müssen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben; das Kali spaltet daher das Albumin in mehrere Stoffe, von welchen das Proteïn einen Theil ausmacht. Die Menge des Schwefels, welche hierbei mit dem Kalium sich vereinigt, ist bei dem Eiweiss am grössten, weniger bei Fibrin, und fast verschwindend bei Caseïn.

607. Schmilzt man die eiweissartigen Stoffe mit Kalihydrat, so entwickelt sich eine bedeutende Menge von Ammoniak (welchem flüchtige organische Basen beigemengt sind), Wasserstoffgas und ein flüchtiger, farbloser, krystallinischer, nach Fäces riechender Stoff. Der Rückstand enthält hierauf Valeriansäure und Buttersäure an Kali gebunden, sowie Leucin und eine andere sehr schwache Basis, Tyrosin, die man durch Auflösen in Wasser und Neutralisation mit Essigsäure ausgeschieden erhält.

Das Tyrosin, $C_{18} H_{11} N O_6$, krystallisirt in voluminösen weissen Nadeln, die beim Trocknen sich zu einer seideglänzenden papierartigen Masse zusammenziehen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in kochendem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. In Säuren und Alkalien löst es sich leicht, indem es mit beiden selbst in Alkohol lösliche Verbindungen eingeht, die indessen leicht zersetzt werden. Löst man Tyrosin in starker Salpetersäure, so scheiden sich nach kurzer Zeit aus der Lösung braungelbe Krystalle von salpetersaurem Nitrotyrosin, $C_{18} H_{10} X N O_6 . H O . N O_5$, ab. Das Nitrotyrosin verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden zu in Krystallen darstellbaren Verbindungen. Das Tyrosin lässt sich in besonders reichlicher Menge aus Horn darstellen, wenn dieses mit mässig verdünnter Schwefelsäure eine Zeit lang gekocht und die Lösung hierauf mit Kalk neutralisirt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0421-8 DFG

608. Auch bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die eiweissartigen Stoffe zersetzt, doch sind die Producte nur zum Theil bekannt. Es entstehen nämlich neben Ammoniak mehrere schwache Basen, besonders Leucin, Tyrosin, Glycocoll (?), sowie eine braune, unkrystallinische Masse, welche man noch nicht genauer untersucht hat.

609. Durch Salpetersäure werden, wie erwähnt, die eiweissartigen Stoffe gelb gefärbt. Digerirt man sie einige Zeit mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt ein gelber Rückstand, welcher sich in Alkalien, Kalk- und Barytwasser mit rothbrauner Farbe löst. Diese Lösungen geben mit den meisten Metalllösungen amorphe Niederschläge. Man hat den gelben, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Stoff Xanthoproteïnsäure genannt. Er besitzt indessen eine wechselnde Zusammensetzung und ist daher nicht ein einziger Stoff. Den Analysen nach enthält er in 100 Theilen:

	aus Eiweiss	aus Fibrin	aus Caseïn
Kohlenstoff	50.2	49,3	50,7
Wasserstoff	6,4	6,2	6,3
Stickstoff	14,8	14,9	14,4
Sauerstoff	27,5	28,7	27,7
Schwefel	1,1	0,9	0,9
	100,0	100,0	100,0.

610. Leitet man in die Lösungen der eiweissartigen Stoffe Chlorgas, so entstehen weisse flockige Niederschläge, welche je nach der Dauer der Einwirkung des Chlors verschiedene Zusammensetzung (von 6,6 bis 14 Proc. Chlor) besitzen. Ausser Chlor tritt indessen auch Sauerstoff, vielleicht als Wasser, ein.

In Ammoniak lösen sich diese Niederschläge leicht auf, und es entsteht Salmiak neben einem an Sauerstoff reicheren Körper, als der ursprüngliche eiweissartige Stoff war. Man hat diese nur wenig bekannten Stoffe früher Oxyproteïne genannt.

611. Durch gleichzeitige Einwirkung von Säuren und Sauerstoff (z. B. bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein, oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure) erleiden die eiweissartigen Stoffe eine weitgehende Zersetzung und liefern eine grosse Anzahl von Stoffen, von welchen man indessen nur die mit den Wasserdämpfen sich verflüchtenden genauer kennt. Alle eiweissartigen Stoffe liefern hierbei die nämlichen Producte, aber in verschiedenem Verhältniss gemengt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0422-4 DFG

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man:

Saure Producte: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Benzoësäure.

Neutrale Producte: die Aldehyde der Essigsäure (Acetyloxydhydrat), Propionsäure (Propional), Buttersäure (Butyral) und Benzoesäure (Bittermandelöl).

Die basischen Producte, welche mit der Schwefelsäure vereinigt bleiben, kennt man nicht genauer; man weiss nur, dass neben Ammoniak flüchtige organische Basen entstehen.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali entstehen im Allgemeinen dieselben Producte, nur tritt statt der Aldehyde eine Anzahl von Nitrilen auf, wie Blausäure und Valeronitril.

612. Bei der freiwilligen Zersetzung (Fäulniss) der eiweissartigen Stoffe, welche bei mittlerer Temperatur im feuchten Zustande sehr rasch eintritt (besonders bei Gegenwart von etwas Alkali), entstehen wesentlich dieselben Producte, wie bei der Zersetzung durch Alkalien und Säuren, nämlich eine bedeutende Menge flüchtiger fetter Säuren (besonders Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure), Ammoniak und flüchtige organische Basen, Leucin und Tyrosin, ein flüchtiger krystallinischer Stoff, vom Geruch der Fäces, und amorphe, nicht genau bekannte Körper.

---

613. Den eiweissartigen Stoffen ähnlich, doch in manchen Eigenschaften von ihnen abweichend, verhalten sich einige Pflanzenstoffe, welche durch ihre ausgezeichnete Wirkung als Fermente besonders Berücksichtigung verdienen.

Es gehört hierher namentlich das in den Mandeln vorkommende Emulsin, die Diastase, welche sich bei dem Keimen des Getreides bildet, sowie die Hefe.

614. Emulsin oder Synaptase. Dasselbe ist in den süssen und bitteren Mandeln enthalten und lässt sich aus den ersteren in folgender Weise darstellen. Die durch Pressen möglichst von Fett befreiten süssen Mandeln werden zerstossen, und in Wasser vertheilt, einige Stunden stehen gelassen, wobei das Emulsin sich löst, während die unlöslichen Theile der Mandeln als rahmartige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheiden. Man scheidet aus der klaren Lösung durch Zusatz von Essigsäure das gelöste Legumin ab, und fällt endlich durch

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0423-0 DFG

Vermischen mit Weingeist das Emulsin aus der Lösung, welches mit Weingeist, zuletzt mit absolutem Alkohol abgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet wird.

Man erhält so das Emulsin in Gestalt einer weissen, bröckeligen Masse, die neben dem organischen Stoff eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Erdalkalien (20 bis 36 Proc.) enthält. Es ist nach dem Trocknen in Wasser nicht mehr vollkommen löslich, doch wird es grösstentheils davon gelöst. Die Lösung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker, sowie Salicin in Saligenin und Zucker zu zerlegen. Das Emulsin wird durch Kochen in wässeriger Lösung nicht coagulirt, verliert aber dabei die Eigenschaft, obige Zersetzungen zu bewirken; in trocknem Zustande kann es dagegen ohne Verlust dieser Eigenschaft auf 100° erhitzt werden. Die Zusammensetzung des Emulsins weicht bedeutend von derjenigen der albuminartigen Körper ab; es enthält nämlich nach Abzug der Aschenbestandtheile in 100 Theilen:

Kohlenstoff	42,9
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	11,5
Sauerstoff	37,3
Schwefel	1,2
	100,0.

Das Emulsin wird weder von organischen noch von unorganischen Säuren aus seinen Lösungen gefällt, dagegen durch einfach-essigsaures Bleioxyd fast vollständig. In wässeriger Lösung erleidet das Emulsin nach einigen Tagen eine vollständige Zersetzung unter Bildung einer bedeutenden Menge von Milchsäure.

615. Diastase. Mit diesem Namen hat man eine Substanz bezeichnet, welche sich bei dem Keimen der Getreidekörner bildet und besonders durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, Stärkmehl in Dextrin und Zucker überzuführen. Es ist noch nicht gelungen, diesen Stoff in reinem Zustande darzustellen; am besten noch auf folgende Weise. Frisch gekeimte Gerste wird zerdrückt und mit Wasser angerührt, einige Zeit digerirt, worauf man die Lösung abpresst und bis 75° erwärmt, bis das Albumin coagulirt und abgeschieden ist. Man versetzt nun die filtrirte Flüssigkeit mit starkem Alkohol und erhält die Diastase als flockigen farblosen Niederschlag, der gesammelt und in ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0424-6

linder Wärme getrocknet wird, wobei er zu einer gummiartigen Masse sich zusammenzieht. Sie löst sich in Wasser und verdünntem Weingeist, nicht in starkem Alkohol; die wässerige Lösung reagirt neutral, zersetzt sich aber bald und reagirt hierauf stark sauer. Ein Gewichtstheil dieser Diastase ist im Stande, 2000 Gewichtstheile in Wasser vertheiltes Stärkmehl unter Umwandlung in Dextrin aufzulösen, was um so rascher geschieht, wenn man dabei gelinde erwärmt; die Temperatur darf dabei indessen 70 — 75° nicht übersteigen, da beim Kochen die Diastase ihre Einwirkung auf Stärkmehl vollständig verliert.

616. Hefe nennt man im Allgemeinen den bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten sich abscheidenden festen Körper, der durch die Eigenschaft charakterisirt ist, die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure zu bewirken. Man unterscheidet gewöhnlich zweierlei Hefe, nämlich Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeiten ab, letztere sammelt sich auf dem Boden derselben an.

Wir haben schon früher angeführt, dass die Hefe eine eigenthümliche Form besitzt und können nun die Bestandtheile derselben näher beschreiben. Betrachtet man die Hefe unter dem Mikroskop, so sieht man, dass sie aus einer grossen Anzahl kleiner Bläschen besteht, die mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Dieselben besitzen meistens eine ovale Form und verschiedene Grösse, die höchstens bis 0,01 Millimeter steigt. Sie sind entweder einzeln oder zu Haufen oder Ringen vereinigt.

Die Form der Hefekügelchen ist bei der Ober- und Unterhefe nicht wesentlich verschieden, wohl aber ihre Anordnung; die Oberhefe bildet sich besonders in Temperaturen von 18 — 25°, die Unterhefe zwischen 0 und 7°. Man hat einzelne Kügelchen von Oberhefe (Fig. 37) in einem Malzauszug unter das Mikroskop gebracht und daran folgende (in den Fig. 37 — 44 darge-

Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40.

stellte) Veränderungen eintreten sehen. Nach einiger Zeit beobachtete man an einer Stelle des Kügelchens 1 eine Ausbauchung,

die allmälig zunahm, bis das neue Kügelchen 2 (Fig. 38) zuletzt die Grösse des Kügelchens 1 erreichte. An beiden Kügelchen bildeten sich hierauf neue Auswüchse 3 (Fig. 39 und 40), die fortwährend zunahmen; in gleicher Weise zeigten sich nach Verlauf einiger Zeit an allen einzelnen Kügelchen neue Ausbauchungen 4 (Fig. 41), die allmälig die Form von Kügelchen annahmen. Nach Verlauf von 3 Tagen waren aus 9 Kügelchen 30 neue entstanden (Fig. 44), welche 6 verschiedenen Generationen angehörten. Je-

Fig. 41.

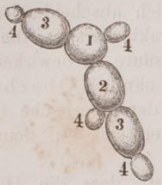


Fig. 42.

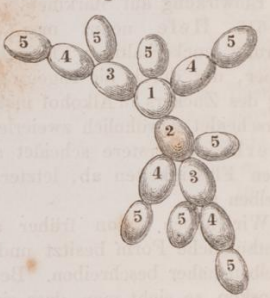


Fig. 43.

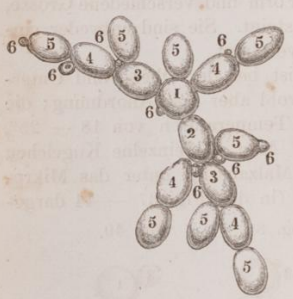


Fig. 44.

des einzelne Kügelchen enthält eine klare Flüssigkeit in eine Haut eingeschlossen, so dass zwischen den verschiedenen Kügelchen keine Verbindung der Flüssigkeit stattfindet. Diese Kügelchen stellen daher eine Art von Zellen dar, die sich durch Knospen vermehren, ähnlich den Zellen der Pflanzen. Hat die Zelle ihre grösste Ausdehnung erlangt, so bilden sich im Inneren derselben

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0426-8

kleine Körnchen, welche in der Flüssigkeit umherschwimmen, bis zuletzt die ganze Zelle mit kleinen Körnern oder Kügelchen gefüllt ist.

Die Unterhefe unterscheidet sich besonders dadurch von der Oberhefe, dass sie aus einer Menge einzelner Zellen von der verschiedensten Grösse besteht, die unter einander keinen Zusammenhang zeigen. Vermuthlich vermehren sie sich dadurch, dass die einzelnen Zellen zerplatzen und aus jedem Körnchen des Inhalts sich eine neue Zelle bildet.

Die Oberhefe bewirkt in zuckerhaltigen Pflanzensäften eine rasche, stürmische Gährung, wobei die Gasblasen die Hefentheilchen in die Höhe heben und als Schaum oben erhalten; die Unterhefe bewirkt dagegen eine im Verhältniss langsame und länger dauernde Gährung. Die chemische Untersuchung der Hefen hat gezeigt, dass die Hülle der Zellen sowohl in den Eigenschaften als in der Zusammensetzung mit der Cellulose übereinkommt, während der Inhalt wesentlich durch eine albuminartige Substanz gebildet wird. Behandelt man nämlich Hefe mit verdünnter Kalilauge, so trennt sich die Haut der Zellen, und der Inhalt derselben löst sich in der Kalilauge auf, woraus durch Zusatz von Essigsäure weisse Flocken gefällt werden, die nach dem Trocknen gelb, spröde und hornartig sind. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	55,1
Wasserstoff	7,5
Stickstoff	14,0
Sauerstoff, Schwefel	23,4
	100,0.

Man hat auch die ganze Hefe (das Gemenge von Cellulose und albuminartigem Stoff) der Analyse unterworfen und dafür folgende Zusammensetzung gefunden:

	Oberhefe.	Unterhefe.
Kohlenstoff	49,4	47,6
Wasserstoff	6,7	6,3
Stickstoff	12,4	9,8
Sauerstoff, Schwefel	31,5	36,3
	100,0.	100,0.

Ausserdem enthält die Hefe Aschenbestandtheile, besonders phosphorsaure Alkalien und Erdalkalien. Die Hefe erleidet bei

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0427-3

der Gährung des Zuckers gleichfalls eine Zersetzung; ihr Gehalt an Stickstoff vermindert sich dabei fortwährend und verschwindet zuletzt, indem Ammoniak austritt.

Die Hefe hat eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben, besonders der Bierbrauerei, Branntweinbrennerei, Bäckerei. Beim Aufbewahren in gewöhnlicher Temperatur verliert sie sehr rasch ihre Wirkung; möglichst von Flüssigkeiten befreit (Presshefe) und in niederer Temperatur aufbewahrt, behält sie ihre Wirkung zwei bis drei Wochen lang unverändert. Durch Kochen verliert sie die Fähigkeit, Gährung zu erregen, und erlangt sie erst in nach mehreren Stunden wieder, doch in sehr vermindertem Grad. Bei längerem Stehen mit Wasser geht die Hefe wie die eiweissartigen Stoffe in stinkende Fäulniss über und bildet dabei ähnliche Producte wie letztere.

Isolirtstehende Thierstoffe.

Cerebrinsäure.

617. In dem Gehirn hat man eine krystallisirbare Substanz (neben Fetten, Cholesterin, Glycerin-Phosphorsäure und eiweissartigen Stoffen) gefunden, die den Säuren der Galle in manchen Beziehungen ähnlich ist. Sie ist indessen noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt worden, so dass man ihre Eigenschaften nicht genau kennt. Man hat sie auf folgende Weise dargestellt. Zerschnittenes Gehirn wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die dadurch von Wasser befreite und hart gewordene Masse ausgepresst und mit Aether behandelt. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbad eine klebrige Masse, aus der man durch kalten Aether wenig Cerebrinsäure, hauptsächlich andere Stoffe auszieht, während der Rückstand die Hauptmenge der Cerebrinsäure in Verbindung mit Basen enthält. Man kocht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, woraus beim Erkalten die Cerebrinsäure krystallisirt.

Sie stellt kleine krystallinische Körner dar, die in Alkohol und in Aether in der Wärme löslich sind in der Kälte aber nur sehr wenig sich lösen. In kochendem Wasser quillt sie wie Stärkmehl auf, ohne sich zu lösen. Beim Erhitzen schmilzt sie, wie es scheint unter Zersetzung. Sie verbindet sich mit den Basen zu unkrystallisirbaren Salzen; übergiesst man die Säure mit Kali- oder Natronlauge, so findet die Verbindung statt, ohne dass sich die Säure löst. In alkoholischer Lösung mit Kalihydrat zusammengebracht, schlägt sich das Kalisalz als farblose amorphe

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0428-9

Masse nieder. Die Analyse der Cerebrinsäure ergab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	66,7
Wasserstoff	10,6
Stickstoff	2,3
Sauerstoff	19,5
Phosphor	0,9
	100,0.

Der geringe Phosphorgehalt macht es wahrscheinlich, dass die untersuchte Cerebrinsäure noch etwas Glycerin-Phosphorsäure beigemengt enthielt.

Horn, Haare, Epidermis.

618. Das Horn, die Haare, Wolle, Epidermis, Federn, Nägel, Hufe und ähnliche thierische Gebilde kommen einander in ihrem chemischen Verhalten sehr nahe. Sie sind sämmtlich aus verschiedenen Formelementen zusammengesetzt, die man noch nicht zu trennen vermochte. In Alkalien lösen sie sich beim Kochen unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak, und auf Zusatz von Essigsäure schlagen sich weisse Flocken nieder, während Schwefelwasserstoff entweicht.

Durch Behandlung mit kochendem Wasser kann man nur sehr wenig aus diesen Thierstoffen auflösen, aber das bei einem Druck von 8 Atmosphären stark erhitzte Wasser löst einen grossen Theil derselben auf (die Haare fast ganz). Die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten; sie riecht stark nach Schwefelwasserstoff und wird durch Bleiessig, Chlor, Gerbsäure und concentrirte Säuren gefällt.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist den Analysen zufolge (nach Abzug der Aschenbestandtheile):

	Haare.	Horn.	Nägel.	Wolle.
Kohlenstoff	49,8	50,7	50,2	49,8
Wasserstoff	6,4	6,7	6,8	7,0
Stickstoff	17,1	17,3	16,9	17,7
Sauerstoff } Schwefel }	26,7	25,3	26,1	25,5
	100,0.	100,0.	100,0.	100,0.

Der Schwefelgehalt der Haare wurde im Mittel zu 5,0 Proc., der des Horns zu 3,4 Proc. gefunden.

Chitin.

619. Das Chitin findet sich in den Flügeldecken der Käfer,

sowie als Bedeckung anderer Thiere niederer Classen. Da es in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren selbst beim Sieden unlöslich ist, so gewinnt man es rein aus den Thierstoffen, in welchen es vorhanden ist (zweckmässig aus den Flügeldecken der Maikäfer), indem man dieselben mit den erwähnten Lösungsmitteln, zuletzt noch mit Alkohol und Aether behandelt. Es hinterbleibt hierbei von der Structur des angewendeten Materials. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es ohne Färbung auf. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung des Chitins:

Kohlenstoff	46,7
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	6,5
Sauerstoff	40,2
	100,0.

Schleimstoff.

620. Die auf den Schleimhäuten sich abscheidende halbflüssige Masse, der sogenannte thierische Schleim, ist in ihren Eigenschaften ziemlich verschieden, je nach der Natur und dem Zustande der Schleimhäute; stets enthält sie in einer dicken Flüssigkeit vertheilte feste Theile, namentlich Epithelien. In seltenen Fällen gelang es, durch Filtration den flüssigen Theil des Schleims von den festen Körpern zu trennen; man fand dann, dass die Flüssigkeit beim Kochen nicht gerann, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag war in Wasser wieder löslich. Auch Essigsäure fällte klebrige Flocken, die in einem Ueberschuss von Essigsäure nicht löslich waren. Mineralsäuren gaben gleichfalls Niederschläge, die in überschüssigen Säuren leicht löslich waren. Gerbsäure und basisch essigsaures Bleioxyd fällten die Lösung stark; neutrales essigsaures Bleioxyd, Alaun und Sublimat gaben nur geringe Trübung. Die Analyse des Schleims ergab die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,1
Wasserstoff	7,0
Stickstoff	12,5
Sauerstoff	28,4
	100,0.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0430-8 DFG

Alphabetisches Register.

A.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0431-4 DFG

B.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0432-0 DFG

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0433-6

C.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0434-2

D.

E.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0435-7 DFG

F.

G.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0436-3
DFG

H.

I.

J.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0437-9 DFG

K.

L.

M.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0438-5

N.

O.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0439-3 DFG

P.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0440-4 DFG

Q.

R.

S.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0441-0
DFG

T.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0442-6

U.

V.

W.

X.

Z.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0443-1
DFG

Bemerkte Druckfehler.

Seite	52	Zeile	9	von	oben	lies	$2CO_2$ statt CO_2.
„	62	„	8	„	„	„	ein farbloser statt eine farblose.
„	66	„	11	„	unten	„	zersetzt statt versetzt.
„	94	„	15	„	„	„	Chlorcalcium statt Chlorcalicum.
„	104	„	10	„	oben	„	Benzoyloxybromid statt Benzoyloxybromyd.
„	116	„	1	„	„	„	$2MO.C_8H_4O_6$ statt $MO.C_4H_2O_3$.
„	152	„	13	„	„	„	$^1/_{100}$ Schwefel statt $^1/_{100}$.
„	160	„	19	„	„	„	$PbO.2C_4H_5O.PO_5$.
„	162	„	16	„	„	„	Schwefelcyanäthyls statt Schwefelcyanmethyls.
„	170	„	4	„	unten	„	$C_4H_3Cl_4$ statt $C_4H_2Cl_6$.
„	172	„	9	„	„	„	$C_8H_{10}O_2$ statt $C_8H_{10}O$.
„	251	„	1	„	oben	„	die statt der.
„	288	„	7	„	unten	„	untere statt mittlere.
„	288	„	6	„	„	„	mittlere statt untere.
„	312	„	16	„	oben	„	Pikrinsäure statt Nitropikrinsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0444-7
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0445-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0446-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0447-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0448-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0450-0
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-90190-p0451-5
DFG