

Grundzüge der organischen Chemie.

(Schluss aus Jahresbericht 1886.)

Von den nächsten Gliedern der Fettsäurereihe, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und ohne Zersetzung flüchtig sind, sind zu erwähnen: die Propionsäure C_2H_5COOH und die in der Butter vorkommende Buttersäure C_3H_7COOH .

Von den festen Fettsäuren sind die wichtigsten die

Palmitin- und Stearinsäure. $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{36}O_2$.

Diese beiden Säuren bilden in Verbindung mit Glycerin neben der weiter unten zu erwähnenden Oelsäure den Hauptbestandteil aller Fette. Sie bilden, wenn man sie aus heissem Alkohol krystallisieren lässt, glänzende blättrige Krystalle, welche bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzen. Da die Palmitinsäure in Alkohol leichter löslich ist als die Stearinsäure, so scheidet sich letztere, wenn man ein Gemisch beider Säuren in heissem Alkohol löst, beim Erkalten zuerst aus.

Ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure bildet die im Handel unter dem Namen „Stearin“ vorkommende Substanz. Sie wird zur Darstellung von Stearinkerzen benutzt.

Stearin wird hergestellt, indem man Fette mit Kalk verseift:

Hammeltalg, Rindertalg oder Palmöl werden durch erhitzte Wasserdämpfe geschmolzen und zu der geschmolzenen Masse wird unter beständigem Umrühren Kalkmilch gesetzt. Nach längerem Erhitzen ist die Bildung der Kalkseife, d. h. die Zersetzung des Fettes in Glycerin und fettsauren Kalk (s. Fette) vollständig erfolgt. Die Glycerinlösung wird von der harten unlöslichen Kalkseife abgezapft und letztere mittelst Schwefelsäure unter Erwärmen und fortwährendem Umrühren zersetzt. Die geschmolzenen Fettsäuren setzen sich an der Oberfläche ab, werden abgelassen, zur Krystallisation gebracht, und das krystallisirte Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure durch Abpressen von der flüssigen Oelsäure mittelst hydraulischer Pressen getrennt, durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure befreit und dann in Formen gegossen.

Die **Oelsäure** $C_{18}H_{34}O_2$ ist das am häufigsten vorkommende Glied der Reihe der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Ueber 14^0 bildet sie eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, ohne Geruch und Geschmack, und ist eine der schwächsten Säuren; Lackmuspapier wird von ihr nicht geröthet. — Sie findet sich in den meisten Fetten, und zwar in desto grösserer Menge, je mehr sich die Consistenz des Fettes dem

flüssigen Zustande nähert. Sie wird am besten aus Gänsefett durch Destillation mit Schwefelsäure dargestellt. Das dabei in der Retorte zurückbleibende Gemisch von starren Fettsäuren und Ölsäure wird gepresst und aus der abgepressten rohen Ölsäure durch Krystallisation die reine Säure gewonnen. Wie alle ungesättigten Verbindungen vereinigt sich die Ölsäure sehr leicht mit Halogenen und Radicalen. Beim Stehen an der Luft nimmt sie sehr leicht Sauerstoff auf.

Die Fette stellen in den allermeisten Fällen Gemenge von Estern der höheren Glieder der Fettsäurereihe, besonders der Stearin- und Palmitin- und der Ölsäure dar. Die Atomgruppe, welche dabei den Wasserstoff dieser Säuren ersetzt, ist das dreiwertige Alkoholradical Glyceryl C_3H_5 , dessen Hydroxylverbindung $C_3H_5(OH)_3$ das Glycerin bildet. Die drei Hauptbestandteile der Fette, welche sich auf diese Weise von den drei genannten Säuren ableiten, sind: Stearinsäureglycerylester oder Stearin $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$, ein starrer, krystallinischer, in siedendem Alkohol und Äther löslicher Körper, Palmitinsäureglycerylester oder Palmitin $(C_{15}H_{31}COO)_3C_3H_5$, ebenfalls eine feste, krystallinische, in Äther etwas leichter lösliche Masse und der flüssige Ölsäureglycerylester = Olein $(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$. Ein Fett ist um so starrer, je mehr Stearin und je weniger Olein in ihm enthalten ist.

Die flüssigen Fette oder Öle sind sämtlich zähflüssiger als Wasser. Im reinen Zustande sind sie farb-, geruch- und geschmacklos und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Wie sie in der Natur vorkommen, sind sie jedoch meist durch Beimengung anderer Stoffe gefärbt, welche letztere ihnen gleichzeitig den für die einzelnen Fette charakteristischen Geruch und Geschmack verleihen; oft hat eine Zersetzung unter Abscheidung von Glycerin und einer freien Säure stattgefunden, und diese z. B. Buttersäure, Capronsäure u. a. verursacht das Ranzigwerden des Fettes, wodurch dasselbe einen eigentümlichen Geruch und saure Reaction erhält. Die Öle nehmen an der Luft leicht Sauerstoff auf und werden sauer. Einige derselben, die sogen. trocknenden Öle, welche Leinölsäure und einige andere ähnliche Säuren enthalten, werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme fest.

Die Fette sind sämtlich unlöslich in Wasser, einige, z. B. Ricinusöl, löslich in Alkohol, alle in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sie selbst lösen Schwefel und Phosphor.

Die Fette kommen allgemein verbreitet im Tier- und Pflanzenreiche vor. In den Pflanzen finden sie sich besonders in den Samen und im Fruchtfleische (Oliven), aber auch in andern Theilen, besonders in solchen, welche wenig Stärke enthalten. Bei den Tieren finden sich die Fette im Zellgewebe eingebettet an allen Körperteilen, und zwar zeigt das Fett, welches die innern Organe umgibt, im allgemeinen eine grössere Festigkeit, d. h. einen grössern Gehalt an Stearin und einen geringern an Olein als dasjenige, welches sich dicht unter der Oberhaut ablagert.

Die flüssigen Pflanzenfette werden meistens durch Pressen der vorher zerquetschten und gepulverten Samen, das feste tierische Fett wird gewöhnlich durch Ausschmelzen

gewonnen. Die Zerquetschung des Samens, d. h. die Zerreißung der Zellwände, in denen das Öl enthalten ist, geschieht entweder durch Stampfwerke oder durch Mahlen zwischen zwei Mühlsteinen von hartem Granit. Durch die zerquetschende und drückende Wirkung, welche bei der letzteren Methode von den Steinen ausgeübt wird, erreicht man eine vollkommeneren Zerreißung der Zellen des Samens, und es verdient daher, schon abgesehen von der grossen Erschütterung, welche Stampfwerke auf die Wände der Gebäude ausüben, letztere Methode vor der ersteren den Vorzug. Die sogen. holländischen Ölmühlen zerkleinern den Samen noch durch Stampfwerke: Eine Reihe von Stampfern, welche durch Daunrollen in Bewegung gesetzt werden, arbeiten in mörserförmigen Vertiefungen eines Holzblocks, in welche die Samen vorher hineingebracht sind. In allen neuern Ölmühlen zerquetscht man zuerst die Samen durch zwei eiserne, sich horizontal bewegende Walzen von verschiedenem Durchmesser und mahlt ihn denn nochmals, nachdem er etwas erwärmt worden, zwischen stehenden Steinen. Zum Auspressen des Öls aus den zerkleinerten Samen werden entweder Keilpressen oder hydraulische Pressen benutzt. Die Rückstände, Ölkuchen, sind niemals nach der ersten Pressung vollständig von Öl befreit. Sie werden deshalb unter Zusatz von etwas Wasser gemahlen und von neuem ausgepresst. Die nach wiederholtem Pressen zurückbleibenden Kuchen, welche oft noch 10—15 % Öl enthalten, werden als Viehfutter verwendet. Um auch aus ihnen noch den letzten Rest Öl zu gewinnen, wendet man ein Lösungsmittel, gewöhnlich Schwefelkohlenstoff, an.

Diejenigen Öle, welche als Beleuchtungsmaterialien Verwendung finden sollen, müssen noch weiter gereinigt werden. Sie werden zu dem Zweck mit 2—3 % concentrirter Schwefelsäure versetzt, welche die verunreinigenden Stoffe auflöst, und darauf werden Wasserdämpfe eingeleitet. Die gelösten Verunreinigungen scheiden sich zugleich mit der überschüssigen Schwefelsäure am Boden des Gefässes ab.

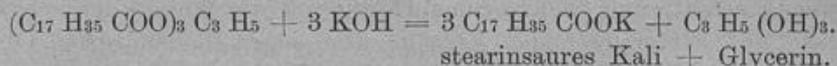
Tierisches Fett, besonders Talg, wird entweder im offenen Kessel mittelst freien Feuers aus dem Fettgewebe ausgeschmolzen, oder man wendet Cylinder von Dampfkesselblech an, in denen sich über dem Boden ein Siebboden befindet. Auf letzteren wird die zerkleinerte Fettmasse gebracht und von unten her Dämpfe eingeleitet. Dieselben durchströmen das rohe Fett, schmelzen dasselbe und pressen es durch ihren starken Druck aus den Geweben aus. Zur Reinigung des so erhaltenen Talges, wie sie besonders zur Fabrikation von Talgkerzen notwendig ist, bringt man das Fett nach dem Erstarren in den Kessel zurück, setzt Wasser zu und erhitzt bis zum Kochen des Wassers unter fortwährendem Umrühren. Nachdem das Wasser eine Stunde gekocht, entfernt man das Feuer und überläßt das Ganze der Ruhe: die unreinen Bestandteile fallen zu Boden, verteilen sich im Wasser oder in der untersten Fettschicht, und das obere Fett kann abgeschöpft werden.

Auch durch Lösungsmittel, Schwefelkohlenstoff, Canadol — ein Destillationsprodukt des Petroleums — kann das Fett aus den Geweben extrahiert werden.

Seifen sind Salze der Stearin-, Palmitin- und Oleinsäure. Die Alkalisalze derselben, Seifen genannt, sind in Wasser löslich, dagegen Kalkseife, Bleiseife oder Blei-

pflaster u. a. unlöslich. Von den Alkaliseifen ist die Kaliseife eine weiche, schmierige und an der Luft Feuchtigkeit anziehende Masse, während die Natronseife eine harte, feste, luftbeständige Substanz bildet.

Alkaliseifen bilden sich, wenn Fette mit Kali- oder Natronlauge gekocht werden, unter Abscheidung von Glycerin:



Die Wirkung der Seife als Reinigungsmittel beruht darauf, dass sich dieselbe mit viel Wasser in unlösliches saures fettsaures Alkali und in basisches Salz zersetzt. Ersteres scheidet sich ab, letzteres bleibt gelöst und wirkt lösend auf das Fett ein, welchem der Schmutz, Staub u. dergl. gewöhnlich anhaftet. Dieser wird dadurch frei und vom Wasser abgespült.

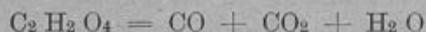
Seifensiederei: Zur Darstellung der festen Natronseifen werden Fette, besonders Talg, Olivenöl, Palmöl, und Cocosnussöl in erwärmtem Zustande mit heisser Natronlauge in Siedekesseln zusammengebracht und mehrere Stunden lang unter fortwährendem Umrühren gekocht, bis sich eine klare, gallertartige Masse, der Seifenleim bildet, welcher neben der Seifenlösung überschüssiges Alkali und Glycerin enthält. Zur Abscheidung der Seife wird die Masse mit Kochsalz versetzt, da Seife in Salzlösung unlöslich ist. Dadurch wird eine Trennung des Seifenleims in eine obere Seifenschicht und in die sogen. Unterlauge zu Stande gebracht; die Seifenschicht wird abgelassen, nochmals mit Alkali versetzt und durchgesiedet, dann abgeschöpft und in Kühlgefässen zum Erstarren gebracht (Kernseife). — Da das Cocosnussöl allein für sich oder als Zusatz zu andern Fetten eine Seife giebt, welche bei sehr grossem Wassergehalt fest und hart bleibt, wird der Seifenleim bei Anwendung derselben nicht soweit ausgesalzen, dass sich Seife und Unterlauge von einander trennen, sondern man lässt den ganzen Kesselinhalt zu Seife erhitzen und erhält so eine unreine, sehr wasserhaltige Seife von geringerem Werte (Fällseifen). Schmierseifen werden durch Verseifung von Thran, Hanf-, Lein- und Rübol mit Kalilauge bereitet und nicht ausgesalzen.

Milchsäure = Oxypropionsäure $C_2 H_4 (OH) COOH$ bildet einen farb- und geruchlosen Syrup, der in Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Sie findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut, den sauren Gurken, ferner in vielen tierischen Flüssigkeiten, so im Magen und Darmsaft und bildet sich durch Gährung von Kohlehydraten bei Gegenwart von faulenden Eiweisssubstanzen. Man stellt sie am einfachsten dar, indem man eine Milchzuckerlösung mit faulendem Käse und, da in sauren Flüssigkeiten die Gährung aufhört, zur Neutralisation der entstandenen Säure mit Zinkoxyd oder Calciumcarbonat versetzt. Milchsäure findet in der Medizin als ein die Verdauung beförderndes Mittel Verwendung. Die milchsäuren Salze sind meist in Wasser löslich.

Oxalsäure, Kleesäure, auch Zuckersäure genannt, $C_2 H_2 O_4 = \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ das An-

fangsglied der Reihe der zweibasischen organischen Säuren, ist ein farb- und geruchloser, giftiger, in Wasser löslicher krystallinischer Körper von stark saurem Geschmack. Die Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Die Oxalsäure findet sich besonders als saures Kalisalz im Sauerampfer, Sauerklee u. a., und als Kalksalz krystallinisch in den Zellen vieler Pflanzen abgelagert. Sie entsteht allgemein bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders Kohlenhydraten, durch concentrirte Salpetersäure oder bei Behandlung mit schmelzendem Ätzkali. Zur Darstellung erhitzt man 1 Teil Rohrzucker mit 8 Theilen Salpetersäure, bis keine weissen Dämpfe mehr entweichen und lässt krystallisieren. Im grossen wird sie dargestellt durch Schmelzen von Sägespänen mit Kalihydrat oder einem Gemisch von Kali- und Natronhydrat, Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser, Neutralisation mit Kalkmilch und Zersetzung des abgeschiedenen oxalsauren Kalks mit verdünnter Schwefelsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, zerlegt sie sich in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser:



bei Gegenwart von Glycerin erhitzt, zerfällt sie in Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid:



Bernsteinsäure C_2H_4 $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ derselben Reihe angehörig, krystallisiert in farb-

losen Blättchen, welche sauer schmecken, geruchlos sind, bei 180° schmelzen und sich in Wasser, heissem Alkohol, schwer in Äther lösen. So findet sich im Bernstein, im Terpentin, in der Milz und der Schilddrüse der Ochsen und im Harn, und entsteht bei der trockenen Destillation des Bernsteins und durch Oxydation vieler organischer Verbindungen, so der Fette, Fettsäuren u. a. mittelst Salpetersäure. — Zur Darstellung werden Bernsteinabfälle in einer Retorte erhitzt, das Destillat mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, die Lösung zur Krystallisation verdampft und die unreine Säure durch Filtration der Lösung durch Tierkohle gereinigt.

Die Bernsteinsäure findet in der Photographie und in der Medizin Verwendung.

Äpfelsäure = Oxybernsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ krystallisiert in büschel-

förmig vereinigten sehr zerfliesslichen Nadeln, welche unter 100° schmelzen und sich bei 150° zersetzen. Sie ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich in den sauren Äpfeln, den Vogelbeeren, Stachel- und Johannisbeeren, Kirschen, Pflaumen und andern Früchten meistens in Begleitung von Weinsäure oder Citronensäure. Man gewinnt sie am besten, indem man den Saft der unreinen Vogelbeeren mit Kalkmilch versetzt und kocht, den abgeschiedenen neutralen äpfelsauren Kalk mischt und ihn in möglichst wenig heisser verdünnter Salpetersäure (1 Teil Salpeters. auf 10 Teile Wasser) löst. Das herauskrystallisierte saure Salz wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, nochmals

gelöst, mit Bleiessig gefällt, und das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Von den Salzen der Äpfelsäure wird das Eisensalz als Mittel gegen Bleichsucht angewendet.

Weinsäure = Dioxybernsteinsäure $C_2 H_2 (OH)_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ ist ein krystallinischer, in Wasser und Alkohol löslicher, in Äther unlöslicher Körper von stark saurem, aber angenehmem Geschmack. Die Weinsäure findet sich in dem Saft der Weintrauben und neben Äpfelsäure in vielen andern Früchten. Sie wird fabrikmässig dargestellt aus dem sich im Innern der Weinfässer absetzenden Weinstein (saures weinsaures Kali). Derselbe wird gelöst, die Lösung zur Reinigung mit Tierkohle versetzt und dann mit Calciumcarbonat gekocht, wodurch sich unlöslicher weinsaurer Kalk und lösliches neutrales weinsaures Kali bildet. — Durch Hinzufügen von Chlorcalcium wird auch letzteres in unlöslichen weinsauren Kalk verwandelt. Dieser wird durch Waschen gereinigt und mittelst Schwefelsäure zerlegt.

Die Weinsäure findet Anwendung in der Färberei als Beizmittel, in der Medizin zur Bereitung von Brausepulvern (doppeltkohlens. Natron und Weinsäure) u. a. m.

Von den Salzen ist ausser dem Weinstein besonders bekannt das weinsaure Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein) $C_2 H_2 (OH)_2 \left\{ \begin{array}{l} COOK \\ COO-OSb \end{array} \right.$. Es wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser und Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Es krystallisiert in rhombischen Octaedern und ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem.

Benzoessäure $C_6 H_5 COOH$, zur Gruppe der aromatischen Säuren gehörig, krystallisiert in perlmutterglänzenden weissen Blättchen, welche sich in 600 Theilen kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen und saure Reaction besitzen. Sie schmilzt bei 122° , siedet bei 249° , verflüchtigt sich aber schon beim Erhitzen einer Lösung mit Wasserdämpfen zusammen. Der Dampf besitzt einen eigentümlichen zum Husten reizenden Geruch. — Benzoessäure findet sich im Benzoe, dem Harz eines in Hinterindien heimischen zur Familie der Styraceen gehörigen Baumes (Styrax Benzoïn), im Drachenblut, dem Harz der auf den Molukken und Sumatra wachsenden Calamus Draco, und in andern Harzarten, und wird daraus gewonnen entweder durch Sublimation oder durch Auskochen mit gebranntem Kalk, Filtrieren und Ausfällen mit Salzsäure. Auch aus dem Harn von Pflanzenfressern wird Benzoessäure dargestellt. Derselbe enthält Hippursäure, welche beim Kochen mit Salzsäure Benzoessäure als Zersetzungsprodukt liefert. Benzoessäure wird als Arzneimittel bei Krankheiten der Athmungsorgane angewendet.

Die Salze sind meist löslich. In neuerer Zeit ist das benzoesaure Natron als Mittel gegen Lungenschwindsucht vorgeschlagen worden.

Bittermandelöl $C_6 H_5 COH$, das Aldehyd der Benzoessäure, ist ein farbloses Öl von angenehmem, aber betäubendem Geruch und wird gewonnen durch Destillation von entöhlten bittern Mandeln mit Wasser. Die bittern Mandeln enthalten in sich Amygdalin

besonders mit Gerbsäure, Alaun und Kochsalz, chromsaurem Kali u. a. behandelt, sich aber chemisch so umändert, dass sie gegen äussere Einflüsse sowohl wie gegen Fäulnis und die Wirkungen des kochenden Wassers widerstandsfähig wird. — Die Methoden, welche heutzutage besonders bei der Gerberei in Anwendung kommen, sind die Rot- oder Lohgerberei und die Weissgerberei.

Bei beiden wird die Haut zunächst von den Haaren und von dem unter der Lederhaut liegenden Fette befreit. Zu dem Zwecke werden die Häute zuerst in Wasser, dann in Kalkmilch eingeweicht, welche letztere die Lockerung der Oberhaut und der in der Lederhaut befindlichen Haarwurzeln bewirkt, dann auf mechanische Weise von Haaren und Fett befreit. Bei der Rotgerberei wird dann eine Anzahl von Häuten in Lohgruben mit Lohe, d. h. mit gemahlener Eichenrinde, welche die wirksame Gerbsäure in sich enthält, so zusammengebracht, dass sich zwischen je zwei Häuten eine Schicht Lohe befindet, und das Ganze mit Lohbrühe begossen, welche die Gerbsäure aus der Lohe auszieht und die Häute damit durchtränkt. Nachdem die Einwirkung längere Zeit gedauert und das Verfahren mehrere Male wiederholt worden, ist das Leder gar und wird dann zugerichtet, d. h. geklopft, geschabt und durch Einfetten mittelst Thran oder Thran und Talg geschmeidig gemacht. — Die Rotgerberei findet ihre hauptsächlichste Anwendung bei der Herstellung des Leders aus Rind-, Kalb- und Rosshäuten. — Juchtenleder ist mit Weidenrinde gegerbt, mit Birkenteer getränkt und mit Thran gefettet.

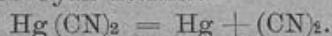
Bei der Weissgerberei wird die gereinigte Haut mehrmals durch eine Lösung von Alaun und Kochsalz gezogen und dann zum Trocknen und Abtropfen aufgehängt. Der wirksame Bestandteil ist der Alaun, welcher eine innige Verbindung mit der Gewebefaser eingeht. Besonders Schaf-, Ziegen- und Kalbfelle werden auf diese Weise in Leder verwandelt. — Glacé-Handschuhleder wird durch Eintauchen der Haut junger Ziegen in eine aus Alaun, Kochsalz, Weizenmehl und Eidotter bestehende Beize hergestellt.

Cyanverbindungen.

In allen Verbindungen dieser Gruppe ist das einwertige Radical Cyan CN enthalten. Dasselbe zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod. Wie Chlor verbindet es sich mit Wasserstoff zu einer Säure, mit Metallen zu Salzen, und dieselben zeigen sowohl in chemischer wie physikalischer Beziehung ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

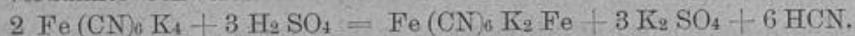
Der Cyan ist in freiem Zustande bekannt. Das Molekül desselben besteht aus der doppelten Atomgruppe CN, $\text{CN} - \text{CN} = (\text{CN})_2$. — Cyan ist ein farbloses, angezündet mit pflirschroter Farbe brennendes, höchst giftiges Gas von stechendem an Blausäure erinnernden Geruch. Es hat das spec. Gewicht 1,806 und kann bei 4 Atmosphären Druck oder bei einer Temperatur von -21° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei $-34,4^{\circ}$ fest wird. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Die Lösungen sind wenig beständig und zersetzen sich unter Bildung von Oxalsäure, Blausäure, Harn-

stoff und andern Produkten. Cyangas wird dargestellt durch Erhitzen von Cyanquecksilber, welches dabei in Quecksilber und Cyan zerfällt:



Die chemischen Eigenschaften des Gases sind denen des Chlors ähnlich. Kalium und Natrium verbrennen darin beim Erhitzen zu Cyankalium und Cyannatrium, und Cyangas in Kalilauge geleitet, liefert — ähnlich wie das Chlor die chlorsauren Salze — cyansaures Kali.

Cyanwasserstoff oder **Blausäure** CN—H , die Wasserstoffverbindung des Cyans, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche schon bei 26° siedet, bei -14° erstarrt und sehr schnell verdunstet. Der Dampf hat einen betäubenden Geruch und wirkt, in reinem Zustande eingeatmet, fast momentan tödlich. — Blausäure findet sich in der Natur in freiem Zustande nicht, entsteht aber bei der Behandlung von bittern Mandeln, Kirsch- und Pflaumenkernen mit Wasser, z. B. bei der Einwirkung des Mundspeichels, infolge Zersetzung des in jenen enthaltenen Amygdalins (s. Bittermandelöl). Am besten stellt man Blausäure dar durch Zersetzung von Ferrocyanium (gelbes Blutlaugensalz) durch verdünnte Schwefelsäure:

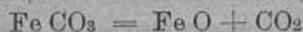


Die wasserhaltige Säure zersetzt sich bald unter Abscheidung von braunen Flocken und Bildung von Ameisensäure und Ammoniak. — Blausäure ist eine sehr schwache Säure. Sie rötet Lackmuspapier kaum merklich und wird aus vielen Salzen schon durch Kohlensäure ausgetrieben. — Sie hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden. — Sie findet Verwendung als beruhigendes und krampfstillendes Arzneimittel und als Bittermandelwasser bei Entzündung der Atmungsorgane.

Cyankalium **KCN**, das Kaliumsalz der Blausäure, ist ein farbloser, krystallinischer, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslicher, höchst giftiger Körper, welcher durch die Kohlensäure der Luft sehr leicht zersetzt wird und deshalb den Bittermandelgeruch der Blausäure zeigt. — Reines Cyankalium wird dargestellt durch Einleiten von Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Ätzkali, wobei sich krystallinisches Salz abscheidet. In grössern Quantitäten wird es hergestellt durch Zusammenschmelzen von Ferrocyanium mit Pottasche in eisernen Tiegeln bei Luftabschluss. Ferrocyanium = $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{K}_4$ ist ein Doppelsalz der Blausäure, und zersetzt sich beim Erhitzen in Eisencyanür und Cyankalium:



Das Kaliumcarbonat setzt sich mit dem Eisencyanür zu Cyankalium und kohlensaurem Eisenoxydul um, letzteres wird in Kohlensäure und Eisenoxydul zerlegt, und dieses durch das Cyankalium, welches sich dabei teilweise in cyansaures Kali verwandelt, zu metallischem Eisen reducirt:



Cyankalium löst Chlor-, Jod- und Bromsilber und Metalloxyde und wird deshalb in der Photographie und der Galvanoplastik angewendet.

Ferrocyanium = Kaliumeisencyanür, gelbes Blutlaugensalz = $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, ein Doppelsalz von Eisencyanür und Cyankalium, bildet eine krystallinische gelbe Masse, welche nicht giftig ist und in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich ist. — Es wird im grossen dargestellt durch Zusammenschmelzen von tierischen Abfällen, Hufe, Haaren, Leder u. a. mit Pottasche und Eisen in eisernen Gefässen, Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser und Verdampfen bis zur Krystallisation.

Durch Glühen bei Luftabschluss zerlegt sich Ferrocyanium in Cyankalium und Eisencyanür, welches letzteres unter Abscheidung von kohlehaltigem Eisen zerstört wird. Mit verdünnten Säuren gekocht, liefert es Blausäure. Mit Eisenoxydsalzen giebt es einen blauen Niederschlag (Berliner Blau). Es findet zur Darstellung des Cyankaliums, der Blausäure und des Berliner Blaus, sowie in der Färberei Verwendung.

Ferricyanum = Kaliumeisencyanid, rotes Blutlaugensalz = $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, ist ein roter, krystallinischer Körper, der sich in Wasser löst, in Alkohol unlöslich ist. Er wird gewonnen, indem man Chlorgas in eine kalte Lösung von Ferrocyanium leitet, bis Eisenoxydsalze keinen blauen Niederschlag mehr erzeugen, die Lösung verdampft und die entstandene Masse durch Umkrystallisieren reinigt.

Ferricyanum erzeugt in Lösungen von Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag. Es wird zur Darstellung von Berlinerblau (Turnbulls Blau) und in der Färberei benutzt.

Berlinerblau nennt man die blauen, pulvrigen, amorphen Niederschläge, welche entweder durch Mischen der Lösungen von Eisenoxydsalzen mit rotem, oder von Eisenoxydsalzen mit gelbem Blutlaugensalz entstehen. Die Zusammensetzung derselben unterscheidet sich von der der Blutlaugensalze dadurch, dass sie an Stelle des Kaliums Eisen enthalten, so dass sie als Verbindungen der Gruppe $\text{Fe}(\text{CN})_6$, des Ferrocyan, mit Eisen betrachtet werden können.

Das Berlinerblau des Handels wird gewöhnlich hergestellt durch Behandlung einer Lösung von Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), welche man mittelst etwas Salpetersäure oxydiert hat, mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz, Auswaschen und Trocknen der gefällten blauen Masse. In Oxalsäure ist es löslich. — Es findet Verwendung als Maler- und Anstrichfarbe und zur Herstellung von blauer Tinte (30 Teile Berlinerblau, 4 Teile Oxalsäure und 1000 Teile Wasser), mit Stärke zusammen als Waschblau zum Bläuen der Wäsche. In der Färberei und Zeugdruckerei wird es auf dem zu färbenden Gewebe selbst erzeugt, indem man dasselbe zuerst in eine Lösung von Eisenoxydsalz und dann in eine solche von gelbem Blutlaugensalz eintaucht.

Knallquecksilber und Knallsilber. Die Blausäure bildet ebenso wie jede andere Säure durch Ersatz des Wasserstoffs durch Alkoholradicale Ester. Denkt man sich in dem Blausäuremethylester $\text{CN}-\text{CH}_3$ ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe NO_2 ersetzt, so resultiert eine Verbindung $\text{CNCH}_2(\text{NO}_2)$, die Knallsäure, welche im freien Zustande

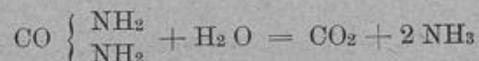
nicht bekannt ist, von welcher aber einige Salze, das knallsaure Quecksilber = Knallquecksilber $\text{CNCHg}(\text{NO}_2)$ und das knallsaure Silber = Knallsilber $\text{CNCAg}_2(\text{NO}_2)$ dargestellt werden. Es sind diese Verbindungen weisse krystallinische Körper, welche durch Stoss sehr heftig explodieren. — Beide werden hergestellt, indem man 1 Teil des Metalls in 12 Teilen starker Salpetersäure löst, die Lösung in $5\frac{1}{2}$ Teile 90 % Alkohol giesst und, wenn die sehr heftige Reaction begonnen, noch 6 Teile Alkohol hinzufügt. Das Knallquecksilber dient zur Füllung der Zündhütchen, das Knallsilber zur Herstellung von Knallbonbons, Knallerbsen u. dergl.

Harnstoff = Carbamid $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ ist als Kohlensäurehydrat aufzufassen, in welchem die beiden Hydroxylgruppen durch die auch im Ammoniak enthaltene Amidgruppe ersetzt sind:



Harnstoff ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser und Alkohol löslicher Körper von kühlendem, bitterm Geschmack und schwach basischen Eigenschaften. Er ist das letzte Umsetzungsproduct der Eiweisssubstanzen im tierischen Körper und findet sich besonders im Harn des Menschen und der Säugetiere, in geringerer Menge auch in den Excrementen der Vögel und Reptilien. Aus dem Harn wird er gewonnen, indem man denselben zur Syrupconsistenz verdampft, durch Mischen mit Salpetersäure unlöslichen salpetersauren Harnstoff erzeugt, diesen durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure reinigt, ihn durch chloresäuren Baryt zerlegt, zum Trocknen verdampft und den frei gewordenen Harnstoff, der sich mit der Kohlensäure nicht vereinigt, durch Alkohol auszieht. — Harnstoff war die erste organische Verbindung, welche 1828 von Wöhler auf synthetischem Wege künstlich dargestellt wurde.

Bei Gegenwart eines Fäulnis erregenden Ferments zersetzt sich Harnstoff unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak; daher der Ammoniakgeruch von gefaultem Harn:



Harnstoff bildet mit Säuren Salze, vereinigt sich aber auch direkt mit Metalloxyden und Salzen.

Eine ähnliche, besonders in den Excrementen der Vögel, Schlangen, Schildkröten und einiger Insekten, aber auch im Harn der Säugetiere in geringer Menge vorkommende sehr stickstoffreiche Verbindung ist die Harnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Ihre Constitution ist unbekannt.

Alkaloïde.

Alkaloïde oder Pflanzenbasen sind Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und meist auch Sauerstoffhaltige organische Verbindungen von basischem Character, welche sich in vielen Pflanzen, besonders den zu den Familien der Solanaceen, Papaveraceaen, Cinchonaceen u. a. gehörigen, mit Säuren verbunden vorfinden. — Die Sauerstofffreien sind flüchtige, ölige Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und scharfem Geschmack, die sauerstoffhaltigen feste, farb- und geruchlose krystallinische Körper von meist bitterem Geschmack, in Wasser schwer oder garnicht, in Alkohol meistens leicht löslich. — Die Alkaloïde üben auf den tierischen Organismus eigentümliche Wirkungen aus und werden deshalb in kleinen Dosen als Arzneimittel vielfach angewendet. In grössern Quantitäten sind sie höchst giftig. — Die flüchtigen werden im allgemeinen dargestellt durch Destillation der zerkleinerten Pflanzenstoffe mit Kalkmilch oder Ätznatron, welche die mit dem Alkaloïd vereinigte Pflanzensäure binden und jenes frei machen. Die nicht flüchtigen stellt man her durch Extraction der Pflanzenteile mit verdünnter Schwefelsäure, Behandlung des entstandenen Alkaloidsalzes mit einem Alkali und Umkrystallisieren des frei gewordenen Alkaloïd aus Alkohol. — Die chemische Constitution der Alkaloïde ist wenig bekannt.

Von sauerstofffreien Alkaloïden findet sich das Coniin $C_8 H_{15} N$ in allen Teilen des Schierlings (*Conium maculatum*), besonders in dessen Samen, Nicotin $C_{10} H_{14} N_2$ in den Blättern und Samen des Tabaks (*Nicotiana tabacum*).

Von sauerstoffhaltigen Alkaloiden sind die im Opium enthaltenen als Medikamente von Bedeutung. Opium ist der eingetrocknete Milchsaft des Mohns (*Papaver somniferum*) und wird durch Einritzen der unreifen Mohnköpfe gewonnen. Es bildet eine dunkelgefärbte, aus Wasser, Eiweissstoffen, Alkaloiden, harz- und kautschukähnlichen Substanzen bestehende Masse und wirkt in geringen Gaben schmerzstillend und schlafbringend, in grössern Gaben wirkt es betäubend und zerrüttet bei anhaltendem Gebrauch das Nervensystem. Das wirksamste in ihm enthaltene Alkaloïd ist das Morphin $C_{17} H_{19} NO_3$, ein fester, krystallinischer Körper, welcher als Arzneimittel vielfach angewendet wird.

Die Chinarinde, die Rinde verschiedener der Gattung *Cinchona* angehöriger Bäume, enthält das Chinin $C_{20} H_{24} N_2 O_2$, welches als wirksamstes Mittel gegen Fieber Verwendung findet.

Strychnin $C_{21} H_{22} N_2 O_2$ wird aus den Krähenaugen (den Früchten von *Strychnos nux vomica*) und den Ignatiusböhen (*Strychnos Ignatii*) gewonnen. Es hat einen äusserst bitteren Geschmack und ist eines der stärksten Gifte.

Atropin $C_{17} H_{23} NO_3$ findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura Stramonium*). Es erweitert die Pupille und wird deshalb vorzüglich bei Augenkrankheiten angewendet.

Thein oder Caffeïn $C_8 H_{10} N_4 O_2$ ist das dem Caffee und Thee die belebende Wirkung verleihende Alkaloïd. Es findet sich in den Blättern des chinesischen Theestrauchs, des Paraguay-Thees und des Caffeebaumes.

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ ist in den Cacaobohnen (Samen von *Theobroma Cacao*) enthalten und verleiht der aus denselben bereiteten Chocolate ihre anregende Eigenschaften.

Proteinkörper.

Protein-, Eiweiss-, oder Albuminkörper nennt man eine Gruppe stickstoffhaltiger, organischer Substanzen von wenig bekannter sehr complicierter Zusammensetzung, welche teils in gelöstem, teils im amorphen und organisierten Zustande einen Hauptbestandteil des tierischen und pflanzlichen Körpers bilden. Sie zeigen folgende procentische Zusammensetzung: 50,4—54,8% Kohlenstoff, 7,3—6,8% Wasserstoff, 24,1—22,8% Sauerstoff, 15,4—18,2% Stickstoff, 0,4—1,8% Schwefel. Ausser den angeführten Elementen enthalten die meisten noch Phosphor, den sie bei der Verbrennung in der Gestalt von phosphorsauren Salzen zurücklassen. — In Wasser sind viele Proteinkörper löslich, in Alkohol und Aether sind sie fast sämtlich unlöslich.

In der Pflanze bilden sie sich aus einfachen unorganischen Verbindungen (Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und Salzen) werden vom tierischen Organismus mit der pflanzlichen Nahrung fertig gebildet aufgenommen, zum Aufbau der Gewebe benutzt und dann wieder in einfachere Bestandteile (Kohlensäure, Harnstoff u. a.) zerlegt. Ihre Darstellung in chemisch reinem Zustande ist bis jetzt noch nicht gelungen, da sie sich nur äusserst schwierig von anhaftenden Salzen und andern Stoffen trennen lassen. Im allgemeinen scheiden sie sich aus ihren Lösungen beim Kochen oder durch Zusatz von starken Mineralsäuren in Flocken und Klumpen ab, welche beim Trocknen eine amorphe, hornartige Masse liefern.

Von verdünnten Alkalien und Säuren werden die Proteinsubstanzen in lösliche Verbindungen übergeführt, die Fermente des Magensaftes (Pepsin) und der Bauchspeicheldrüse (Pankreatin) verwandeln sie in lösliche, beim Erhitzen nicht gerinnende Modifikationen, die Peptone (Magenverdauung). Beim Erhitzen werden sie zerstört unter Bildung von Ammoniak und unangenehm nach verbranntem Horn riechenden Verbindungen. Bei der Fäulnis, welche bei Gegenwart von Wasser an der Luft infolge der Wirkung fäulniserregender Fermente leicht vor sich geht, liefern sie Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, flüchtige Fettsäuren u. a. m.

Albumin oder Eiweiss findet sich in wässriger Lösung im Weissen des Vogeleis und kann daraus durch Filtrieren durch Leinwand und Trocknen des Rückstandes bei höchstens 50° als eine gelbliche, durchsichtige, in Wasser lösliche Substanz gewonnen werden. Die Lösung von Albumin ist geschmack-, geruchlos, fadenziehend und gerinnt bei 75°. — Eine Modifikation des Albumins ist das im Blutserum, in der Lymphe und im Chylus in reichlicher Menge vorkommende Bluteiweiss.

Globuline sind Eiweisssubstanzen, welche nur in einer 10 procentigen Kochsalzlösung löslich sind. Zu ihnen gehören das Vitellin des Eidotters, das den Hauptbestandteil der Muskeln bildende Myosin, welches nach dem Tode gerinnt und die Totenstarre bewirkt, und das Fibrinogen, welches im Serum des frischen Blutes enthalten ist.

Fibrin oder Blutfaserstoff bildet sich aus Fibrinogen durch Einwirkung eines Fermentes in Blut, welches den Organismus verlassen hat. Es bewirkt das Gerinnen des Blutes und bildet, wenn man letzteres in frischem Zustande einige Zeit ruhig stehen lässt, mit den Blutkörperchen zusammen den Blutkuchen. Schlägt man dagegen während des Gerinnens das Blut mit einem Stabe, so setzen sich die Blutkörperchen ab und reines Fibrin wird als farblose, nach dem Trocknen harte, in Wasser unlösliche Masse erhalten.

Casein oder Käsestoff ist die in der Milch enthaltene Proteinsubstanz und wird daraus durch Salzsäure oder Lab (der Schleimhaut des Kälbermagens) in Flocken abgeschieden, welche nach dem Trocknen eine gelbliche, brüchige, unlösliche Masse bilden. Auch beim Sauerwerden der Milch, welches durch eine Verwandlung des Milchzuckers in Mischsäure hervorgerufen wird, scheidet sich Casein ab (dicke Milch). Der aus der Milch gewonnene Käsestoff schliesst stets den gesamten Buttergehalt der Milch ein und wird in diesem Zustande zur Käsefabrikation verwendet. — Käse ist ein butterhaltiger Käsestoff, welcher durch einen Gährungsprocess sich in eine gelbliche, speckartig aussehende Masse verwandelt hat und neben Casein und Fett noch viele durch die Zersetzung hervorgegangenen Körper, Fettsäuren, Ammoniak und andere Stoffen enthält, welche den Geschmack des Käses bedingen. — Molken nennt man diejenige Flüssigkeit, welche nach der Abscheidung des Caseins aus der Milch zurückbleibt. Sie enthält Milchzucker, Salze und wenig Eiweisssubstanzen.

Kleber ist der Eiweissstoff, welcher sich in den Getreidekörnern befindet. Er kann aus Weizenmehl gewonnen werden, indem man dasselbe, mit Wasser angerührt, in einem Leinwandbeutel unter Wasser so lange knetet, bis das Stärkemehl entfernt ist.

Legumin ist die in den Hülsenfrüchten enthaltene Eiweisssubstanz. In vielen Beziehungen ist sie dem Casein ähnlich.

Hämoglobin ist ein in den Blutkörperchen enthaltener und die rote Farbe desselben bedingender proteïnähnlicher eisenhaltiger Körper.

Eiweissähnliche Substanzen sind: Knochenleim, welcher aus vielen tierischen Geweben, besonders Sehnen und Knochen, durch Kochen derselben mit Wasser gewonnen werden kann; ferner der den Hauptbestandteil der Hornsubstanzen bildende Hornstoff oder Keratin und das in den Flügeldecken der Käfer, dem Hautskelett der andern Insekten und den Panzer der Crustaceen enthaltene Chitin.

Th. Müller.