

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw.

2297

LEITFADEN
DER
ORGANISCHEN CHEMIE
FÜR DIE
VI. KLASSE DER REALSCHULEN
VON
HANS HUBER.

PREIS K 2-30.

INNSBRUCK.
VERLAG DER WAGNER'SCHEN UNIV. - BUCHHANDLUNG.

[Faint handwritten text, possibly a signature or date]

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297206

9
267

St. Dioborvski
II. Semester
Eigenth.

St. Dioborvski
Eigenth.

SALLMAYER'SCHE BUCHHANDLUNG
HEINRICH SCHELLBACH
WIEN, I., SCHWANGASSE Nr. 2
Ecke Neuer Markt.

D/224

6910



LEITFADEN
DER
ORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DIE
SECHSTE KLASSE DER REALSCHULEN

VON
HANS HUBER,
DIREKTOR DER K. K. STAATS-OBERREALSCHULE IM FÜNFTEN WIENER GEMEINDEBEZIRKE.

Mit hohem Ministerial-Erlasse v. 30. Juni 1907, Z. 26953, zum Unterrichtsgebrauche
an den Realschulen mit deutscher Unterrichtssprache allgemein zugelassen.

MIT 21 ABBILDUNGEN.

ZWEITE, VERBESSERTE AUFLAGE.

PREIS GEHEFTET K 2.—, GEBUNDEN K 2.30.



Stefan Lisowski

INNSBRUCK.
VERLAG DER WAGNERSCHEN UNIVERS.-BUCHHANDLUNG.
1907.

D/224

Das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen wird vorbehalten.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

112297

DRUCK DER WAGNERSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

Akc. Nr. 5007 1193/49

Inhaltsangabe.

Einleitung	1
Organische Elementaranalyse	3
I. Gruppe. Fettkörper und Methanderivate	14
A. Stoffe der Methanreihe	17
1. Methan und seine Substitutionsprodukte	17
2. Äthan und seine Substitutionsprodukte	29
3. Propan und seine Substitutionsprodukte	48
4. Butan und seine Substitutionsprodukte	53
5. Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt und deren Substitutionsprodukte	57
B. Verbindungen der Äthylenreihe	59
1. Äthylen und seine Abkömmlinge	59
2. Propylen und seine Derivate	70
C. Verbindungen der Azetylenreihe	74
1. Azetylen	74
2. Allylen und seine Abkömmlinge	75
Anhang: Fette	77
II. Gruppe. Kohlenhydrate	79
A. Gruppe des Traubenzuckers	80
B. Gruppe des Rohrzuckers	81
C. Zellulosegruppe	85
Anhang: Gärung	88
III. Gruppe. Cyanverbindungen	94
IV. Gruppe. Benzolderivate	105
1. Benzolgruppe	107
2. Phenylsubstitutionsprodukte der Methanderivate	125
3. Indigogruppe	129
4. Naphtalingruppe	130
5. Anthrazengruppe	133
V. Gruppe. Pyridin-, Chinolin- und Akridingruppe	135
Anhang: Alkaloïde	137
VI. Gruppe. Stoffe, deren Konstitution nicht genau bekannt ist	141
1. Terpene	141
2. Kampfer	142
3. Harze	145
5. Proteïne und Eiweißstoffe	147

Einleitung.

In der anorganischen Chemie werden bei der Besprechung des Kohlenstoffs bloß dessen Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel, nämlich das Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, die Carbonate und der Schwefelkohlenstoff hervorgehoben. Neben diesen Verbindungen gibt es noch eine große Anzahl von solchen, in denen das Element Kohlenstoff enthalten ist. Diese Verbindungen wurden organische und die Lehre von ihnen organische Chemie genannt, da man der Ansicht war, daß diese Verbindungen nur in organisierten Naturkörpern, den Pflanzen und Tieren, unter dem Einfluß einer eigenen Kraft, der sog. Lebenskraft, entstehen können und daß ihre künstliche Darstellung einfach unmöglich sei.

Erst im Jahre 1828 gelang es dem Chemiker Wöhler¹⁾ zum erstenmal, eine organische Verbindung, den Harnstoff, aus anorganischen Verbindungen synthetisch darzustellen, welcher Darstellung bald die Synthese der Essigsäure und viele andere folgten.

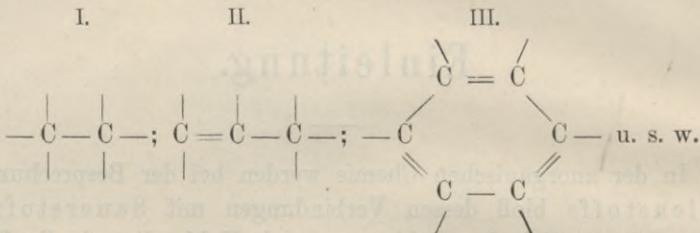
Trotzdem durch diese Synthesen die alte Ansicht über die Bildung der sogenannten organischen Verbindungen widerlegt wurde, blieb der alte Name „organische Chemie“ aus Zweckmäßigkeitsgründen aufrecht, obgleich wir richtiger von der „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ sprechen sollten.

An dem Aufbau der in der Natur fertig gebildeten Kohlenstoffverbindungen beteiligen sich nur wenige Elemente und zwar neben dem Kohlenstoff vornehmlich die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, manchmal auch Schwefel und Phosphor. Selbstverständlich können aber auch die anderen bekannten Elemente sich

¹⁾ Deutscher Chemiker, geb. 1800, gest. 1882.

an der Bildung einer Kohlenstoffverbindung beteiligen und wir werden öfters Gelegenheit haben, Verbindungen kennen zu lernen, in denen irgend ein Halogenelement oder das eine oder das andere Metall enthalten ist.

Die große Zahl der Kohlenstoffverbindungen hat ihren Grund in der Eigenschaft der vierwertigen Kohlenstoffatome, sich mit einer oder mehreren Wertigkeiten ketten- oder ringartig aneinander zu binden, wie folgende Schemata zeigen:



Die freien Wertigkeiten, die sich bei dieser Bindung der Kohlenstoffatome ergeben, sind durch verschiedene Elemente oder zusammengesetzte Radikale, in denen selbstverständlich wieder Kohlenstoffatome vorkommen können, wie CH_3 , C_2H_5 , CN , COOH u. s. w., gesättigt.

Nach ihrem Aggregatzustande sind die Kohlenstoffverbindungen entweder fest, flüssig oder gasförmig. Setzt man sie der nötigen Temperatur unter Luftzutritt aus, so verbrennen sie. Erhitzt man aber eine feste oder flüssige Kohlenstoffverbindung unter Luftabschluß über ihren Schmelz-, bzw. Siedepunkt, so kann sie ihrer chemischen Zusammensetzung nach entweder unverändert bleiben und es ändert sich bloß der Aggregatzustand, oder aber sie zersetzt sich, mitunter sogar unter Explosionserscheinungen, wobei sich gasförmige Zersetzungsprodukte bilden, während amorpher Kohlenstoff und mineralische Salze zurückbleiben, z. B. beim Verkohlen des Holzes.

Die Zersetzung der Kohlenstoffverbindungen durch Erhitzen unter Luftabschluß behufs Gewinnung gasförmiger und flüchtiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen nennt man *trockene Destillation*; sie findet z. B. bei der Leuchtgaserzeugung Anwendung.

Um eine organische Verbindung ihrer chemischen Zusammensetzung nach zu erkennen, genügen wohl nur in den seltensten Fällen so einfache Reaktionen wie jene, die zur Erkennung der anorganischen Verbindungen dienen. In den meisten Fällen ist erforderlich, daß man die quantitative Zusammensetzung der organischen Verbindung durch die sog. organische Elementaranalyse ermittelt und über-

dies noch den Schmelz- oder Siedepunkt bestimmt. Fast immer ist noch die Bestimmung der Dampfdichte und in gar vielen Fällen die Darstellung von Abkömmlingen (Derivaten) der betreffenden Substanz auf dem Wege der Substitution notwendig, um die Molekularformel aufstellen zu können, die uns ein Bild der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Stoffes geben soll.

Organische Elementaranalyse.

I. Qualitative Analyse.

Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff. Den Kohlenstoff kann man häufig schon durch Erhitzen der Substanz im Glühröhrchen erkennen, wenn hiebei eine Verkohlung auftritt (Stärke, Zucker). Am besten führt man zu seinem Nachweis eine vollständige Oxydation der organischen Verbindung mittels Kupferoxyds aus, indem man die mit Kupferoxyd gemischte Substanz in einer Proberöhre erhitzt, oder ihren Dampf über glühendes Kupferoxyd leitet. Der Kohlenstoff verwandelt sich hiebei in Kohlendioxyd, das durch Kalk- oder Barytwasser nachgewiesen werden kann (Trübung), und der Wasserstoff in Wasser, das sich am obern, kalten Ende der Proberöhre ansammelt; dabei ist aber notwendig, die organische Substanz und das Kupferoxyd zuerst sorgfältig zu trocknen.

Nachweis des Stickstoffs. Von der Anwesenheit des Stickstoffs überzeugt man sich dadurch, daß man die mit Kalium gemischte Substanz in einer Proberöhre erhitzt; bei Gegenwart von Stickstoff entsteht Cyankalium, das durch die Überführung in Berlinerblau nachgewiesen werden kann. Dies geschieht in der Weise, daß man die entstandene Schmelze in Wasser löst, die filtrierte Lösung mit etwas Kalilauge und einigen Tropfen einer oxydierten Ferrosulfatlösung mischt, dann erhitzt und endlich mit Salzsäure ansäuert. In manchen Verbindungen kann der Stickstoff auch als Ammoniak nachgewiesen werden, wenn man ein Gemenge der Verbindung mit Natronkalk bis zur schwachen Rotglut erhitzt.

Nachweis der Halogene. Die mit chlorfreiem, gebranntem Kalk gemischte Substanz wird geglüht und nachher in verdünnter Salpetersäure gelöst; das bei Anwesenheit von Halogenen entstandene Halogenkalzium kann man mit Silbernitratlösung nachweisen.

Nachweis des Phosphors. Die mit Soda und Salpeter gemischte Substanz wird bis zum Schmelzen erhitzt, wobei der vor-

handene Phosphor zu Phosphorsäure, bezw. zu Alkaliphosphat oxydiert wird; die Phosphorsäure kann dann durch molybdänsaures Ammonium (gelber Niederschlag) oder durch Magnesiumsulfat (weißer Niederschlag) nachgewiesen werden.

Nachweis des Schwefels. Durch Schmelzen der mit Soda und Salpeter gemischten Substanz wird der etwa vorhandene Schwefel zu Schwefelsäure, bezw. zu Alkalisulfat oxydiert; der Nachweis der Schwefelsäure geschieht durch Baryumchloridlösung.

Nachweis der Metalle. Hiezu muß die organische Substanz durch Glühen oder durch ein oxydierendes Schmelzen vollständig zerstört und das vorhandene Metalloxyd durch eine Säure in ihr Salz übergeführt und nach den in der Mineralchemie besprochenen Reaktionen nachgewiesen werden.

II. Quantitative Analyse.

Wenn die quantitative Zusammensetzung ermittelt werden soll, muß für jede vorzunehmende Bestimmung die organische Substanz sorgfältig getrocknet und die hiezu erforderliche Menge bis auf Zehntelmilligramme genau gewogen werden. Ferner muß bekannt sein, ob die Substanz neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff, Schwefel, Phosphor oder ein Halogenelement enthält, da bei der Anwesenheit auch nur eines dieser Elemente das Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff entsprechend abgeändert werden muß.

A. Kohlen- und Wasserstoffbestimmung.

Um den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in einer organischen Verbindung zu bestimmen, wird eine vorher sorgfältig getrocknete und gewogene Menge davon in einer Verbrennungsröhre unter den gebotenen Vorsichtsmaßregeln der Verbrennung unterworfen. Dazu dient gegenwärtig, weil ja überall, wo Chemie gelehrt oder eine chemische Industrie betrieben wird, Leuchtgas zur Verfügung steht, der in Fig. 1 abgebildete Apparat.

Zuerst erhitzt man das in der Verbrennungsröhre enthaltene Kupferoxyd unter gleichzeitigem Darüberleiten von Luft bis zur Rotglut, während der rückwärtige Teil kalt gehalten wird. Gleichzeitig wägt man die Absorptionsapparate und die in einem Porzellan- oder Platinschiffchen befindliche Substanz. Ist das Kupferoxyd glühend, so fügt man die Absorptionsapparate in der auf Seite 5 erwähnten Reihenfolge an, bringt das Schiffchen mit der Substanz in den kalten

Teil der Röhre und schiebt noch einen vorher ausgeglühten und im Exsikkator ausgekühlten, oxydierten Kupferpfropfen nach, den man durch Erhitzen eines eingerollten Kupferblechstreifens (oder eines eingerollten Kupferdrahtnetzes) an der Luft erhält. Nun beginnt man, nachdem man sich vorher noch vom vollständigen Verschuß des ganzen Apparates überzeugt hat, mit dem Erhitzen vom hintern Röhreneude aus und schreitet damit langsam gegen die Substanz vor, so daß Gasblase für Gasblase durch die Absorptionsapparate streicht.

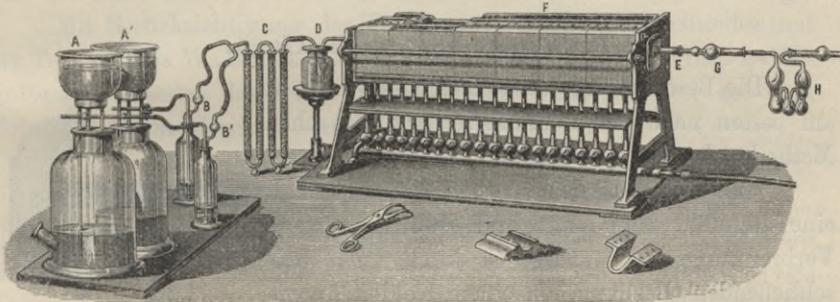


Fig. 1.

A und A¹ sind Gasometer für Luft und für reinen Sauerstoff
 B und B¹ sind Waschflaschen mit konzentr. Schwefelsäure; C ist ein System von Trockenröhren, die mit CaCl₂ und KOH gefüllt sind, und D ist ein sogenannter Tropfenzähler. F ist ein Glaserscher Verbrennungsofen, in dem sich die Verbrennungsröhre E befindet, die in der rechten Hälfte mit grobgekörntem Kupferoxyd gefüllt ist. G und H sind Absorptionsapparate und zwar G, mit Chlorkalzium gefüllt, zur Absorption des gebildeten Wassers, und H, mit Kalilauge gefüllt, zur Absorption des Kohlendioxyds.

Ist die Verbrennung nahezu vollendet, so wird statt des Luftstroms ein Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat geleitet, um die vollständige Oxydation der organischen Substanz durchzuführen. Ist diese vollendet, so wird der Sauerstoff wieder durch Luft verdrängt. (Warum?) Sobald der Sauerstoff verdrängt ist, nimmt man die Absorptionsapparate vorsichtig ab und wägt sie nach dem Abkühlen neuerdings. Die Gewichtszunahme gibt das gebildete Wasser, beziehungsweise das Kohlendioxyd an, woraus man dann den Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff berechnen kann.

Enthält die zu untersuchende Substanz neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff, so muß man in die Röhre

nebst dem Kupferoxyd noch ein Bündel reiner Kupferspäne oder eine Spirale von Silberband bringen, damit die entstandenen Stickoxyde reduziert werden.

Enthält die Substanz Schwefel, Phosphor oder Halogene, so muß man sie zur Verbrennung mit chromsaurem Blei mischen, damit die genannten Elemente nicht als flüchtige Verbindungen entweichen können. Dabei empfiehlt es sich immer, in den vordern Teil der Verbrennungsröhre noch eine etwa 10 cm lange Silberbandspirale zu geben.

B. Bestimmung des Stickstoffs.

Die Bestimmung dieses Elements geschieht am besten nach der modifizierten Dumasschen Methode als reiner Stickstoff.

Man benutzt dazu, wie Figur 2 zeigt, eine ungefähr 1 m lange und etwa 1 cm weite Verbrennungsröhre. Diese ist durch einen gutschließenden Glashahn mit einem Kohlendioxydentwicklungsapparate in Verbindung und enthält zuerst eine etwa 20 cm lange Schicht von reinem und gut getrocknetem Natriumbikarbonat (a) eine ungefähr 6 cm lange Schicht von grobgekörntem Kupferoxyd (b), die stickstoffhaltige Substanz mit feinkörnigem Kupferoxyd gemengt (c), neuerdings eine etwa 11 cm lange Schicht von gekörntem Kupferoxyd (d), dann ein ungefähr 10 cm langes Bündel von Kupferspänen oder eine ebensolange Silberbandspirale (e) und endlich eine etwa 8 cm lange Schicht von gekörntem Kupferoxyd (f). Ein durch einen Pfropfen befestigtes Gasleitungsrohrchen führt in die Quecksilberwanne, in der sich ein mit Quecksilber und Kalilauge vom spez. G. 1.4 g gefülltes Endiometer befindet, das beim Beginn der Verbrennung über die Mündung des Gasleitungsrohrchens gestülpt wird.

Nachdem man durch einige Stunden gut getrocknetes Kohlendioxyd durch die ganze Röhre geleitet hat, erhitzt man das Natriumhydrokarbonat so lange, bis alle Luft aus der Verbren-

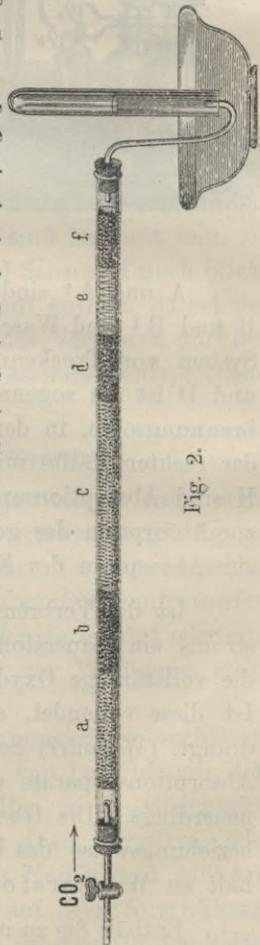


Fig. 2.

nungsröhre verdrängt ist. Hierauf beginnt man mit der Verbrennung von vorne nach rückwärts schreitend und erhitzt nach vollendeter Verbrennung neuerdings das Natriumbikarbonat, um alle Verbrennungsprodukte aus der Röhre in das Eudiometer zu bringen. Dieses stellt man dann in einen mit Wasser gefüllten Kropfzylinder und wartet mit dem Ablesen des Volumens so lange, bis die Kalilauge und das Wasser diffundiert sind. Die gebildeten Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlendioxyd, wurden von der Kalilauge absorbiert, während sich der reine Stickstoff über dieser ansammelte.

Mit Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Tension des Wasserdampfes wird dann nach dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze das wahre Volumen des Stickstoffs und aus dem Volumen dessen Gewicht berechnet.

C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Der Gehalt an Schwefel oder Phosphor wird in der Weise bestimmt, daß man die gewogene Substanz mit einem Gemenge von Kaliumsalpeter und Natriumkarbonat zusammenschmelzt, wodurch ein Alkalisulfat, beziehungsweise ein Phosphat entsteht, die in Wasser leicht löslich sind. Aus der Lösung wird die Schwefelsäure nach vorhergegangener Ansäuern mit Salzsäure durch Baryumchlorid als Baryumsulfat, beziehungsweise die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesiumsulfat als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und aus den erhaltenen und geglühten Niederschlägen der Gehalt an Schwefel, beziehungsweise Phosphor in der bereits aus der anorganischen Chemie bekannten Weise bestimmt.

D. Bestimmung der Halogene.

Die Gewichtsbestimmung der Halogene führt man in der Regel in der Weise aus, daß man die gewogene Substanz in einer etwa 40 cm langen und an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit chlorfreiem, gebranntem Kalk glüht, den Inhalt in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung mit Silbernitrat versetzt und nach den bekannten Methoden aus dem ausgefällten Silbersalz das Halogenelement berechnet.

E. Bestimmung des Sauerstoffs.

Nachdem man noch das etwa enthaltene Metall gewichtsanalytisch bestimmt und aus den gefundenen Gewichten der in der untersuchten Substanz enthaltenen Elemente ihren Prozentgehalt

berechnet hat, findet man zum Schluß indirekt den Gehalt an Sauerstoff, indem man die Summe der berechneten Prozentzahlen von 100 subtrahiert. Die Differenz gibt den Prozentgehalt des Sauerstoffs an.

Einige Beispiele mögen uns das Gesagte erklären:

1. Wir hätten **Essigsäure** ($\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$) zu analysieren, die bloß die Elemente Kohlenstoff, $\text{C}_2 = 40\%$, Wasserstoff, $\text{H}_4 = 6.67\%$, und Sauerstoff, $\text{O}_2 = 53.33\%$, enthält.

Die zur Verbrennung verwendete Substanz beträgt 0.3 g; das Chlorkalziumrohr wiegt vor der Verbrennung 22.315 g und nach der Verbrennung 22.495 g, während der Kaliapparat vor der Verbrennung 81.416 g und nach der Verbrennung 81.856 g wiegt, welche Gewichtszunahme von 0.18 g Wasser, beziehungsweise 0.44 g Kohlendioxyd herrührt. Da 18 g Wasser 2 g Wasserstoff und 44 g Kohlendioxyd 12 g Kohlenstoff enthalten, so finden wir, daß in 0.3 g Essigsäure 0.02 g Wasserstoff und 0.12 g Kohlenstoff enthalten sind, welches Gewicht 6.67% Wasserstoff und 40% Kohlenstoff entspricht, woraus sich durch Differenz für den Sauerstoff 53.33% berechnen, welches Ergebnis dem berechneten Prozentgehalt der Essigsäure vollkommen entspricht.

2. Zu analysieren wäre **methylnschwefelsaures Natrium**, $\text{CH}_3 \cdot \text{NaSO}_4$, $\text{C} = 8.95\%$, $\text{H}_3 = 2.24\%$, $\text{Na} = 17.16\%$, $\text{S} = 23.88\%$ und $\text{O}_4 = 47.76\%$.

Wir nehmen 0.67 g Substanz zur Verbrennung und erhalten 0.22 g Kohlendioxyd und 0.135 g Wasser, das sind 0.06 g oder 8.95% Kohlenstoff und 0.015 g oder 2.24% Wasserstoff.

Zur Schwefelbestimmung nehmen wir 0.536 g Substanz und halten 0.932 g Baryumsulfat. Da in 233 g BaSO_4 32 g Schwefel vorkommen, so sind in 0.932 g BaSO_4 0.128 g S enthalten, welches Gewicht 23.88% S gleichkommt.

Zur Bestimmung des Natriums glühen wir 0.402 g Substanz unter Luftzutritt und erhalten 0.213 g Na_2SO_4 , das gleichbedeutend mit 0.069 g oder 17.16% Natrium ist.

Der Sauerstoffgehalt, durch Differenz berechnet, beträgt 47.77% .

3. Wir untersuchen **monochloressigsäures Natrium**, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COONa}$, $\text{C}_2 = 20.60\%$, $\text{H}_2 = 1.716\%$, $\text{Cl} = 30.47\%$, $\text{Na} = 19.74\%$ und $\text{O}_2 = 27.47\%$.

0.5825 g Substanz geben bei der Verbrennung 0.44 g CO_2 und 0.09 g H_2O , oder 0.12 g C und 0.01 g H, d. i. 20.6% C und 1.72% H.

Zur Chlorbestimmung nehmen wir 1.165 g Substanz und erhalten 1.435 g Chlorsilber. Da 143.5 g Chlorsilber 35.5 g Chlor enthalten, so sind in unserm Salze 0.355 g oder 30.47% Chlor vorhanden.

1.165 g Substanz geben beim Glühen mit Schwefelsäure 0.71 g Na_2SO_4 , welche Gewichtsmenge 0.23 g oder 19.74% Natrium enthält.

Durch Differenz ergibt sich dann ein Gehalt von 27.47% Sauerstoff.

4. Wir hätten noch die prozentische Zusammensetzung des **oxalsauren Ammoniums**, $\begin{matrix} \text{COONH}_4 \\ | \\ \text{COONH}_4 \end{matrix}$, zu ermitteln: $\text{C}_2 = 19.35\%$,

$\text{H}_8 = 6.45\%$, $\text{N}_2 = 22.58\%$ und $\text{O}_4 = 51.61\%$.

0.496 g Substanz liefern bei der Verbrennung 0.352 g CO_2 und 0.288 g H_2O , das sind 0.096 g oder 19.35% C und 0.032 g oder 6.45% H.

0.248 g Substanz geben bei der Stickstoffbestimmung 49.9 cm^3 Stickstoff bei 747.4 mm Barometerstand und einer Temperatur von 20° C.

Nach dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze ist $V_0 = \frac{V_t (b - s)}{B (1 + \alpha t)}$ und daraus das Gewicht des gefundenen Stickstoffvolumens $G = \frac{V_t (b - s)}{B (1 + \alpha t)} \times 0.001256$ g, weil 1 cm^3 N 0.001256 g wiegt.

Setzen wir die gefundenen und beobachteten Werte in die letzte Formel ein, so erhalten wir als Gewicht des Stickstoffs

$G = \frac{49.9 (747.4 - 17.4)}{760 \times 1.0733} \times 0.001256$ g = 0.056 g N, welches Gewicht 22.58% N entspricht.

Durch Differenz ergibt sich dann ein Gehalt von 51.62% Sauerstoff.

Ableitung der atomistischen Verhältnisformel. Mit Hilfe der Elementaranalyse können wir aber nur die prozentische Zusammensetzung sowie das Verhältnis der Anzahl der Atome der in einer organischen Verbindung enthaltenen Elemente ermitteln und zwar dieses dadurch, daß wir die gefundenen Prozentzahlen durch das Atomgewicht des betreffenden Elements dividieren. Bei der Analyse der Essigsäure erhielten wir 40% C, 6.67% H und 53.33% O. Durch Division dieser Zahlen durch die entsprechenden Atomgewichte 12, 1 und 16 erhalten wir die Quotienten 3.3, 6.6 und 3.3, die uns das Verhältnis der Anzahl der Kohlenstoffatome zu jener der Wasserstoff- und

Sauerstoffatome angeben, welches Verhältnis wir in den kleinsten ganzen Zahlen 1:2:1 ausdrücken können.

Ermittlung der Molekularformel. Die Molekularformel aufzustellen ist uns aber noch unmöglich, weil wir trotz der prozentischen Zusammensetzung und trotz der Kenntnis des Atomverhältnisses der einzelnen Elemente nicht die wahre Molekulargröße kennen, wie ein einfaches Beispiel zeigen mag.

Mehrere organische Verbindungen, z. B. der Formaldehyd, HCOH , die Essigsäure, CH_3COOH , der Ameisensäuremethyläther, HCOOCH_3 , die Milchsäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, und der Zucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, haben dieselbe prozentische Zusammensetzung ($\text{C} = 40\%$, $\text{H} = 6.67\%$ und $\text{O} = 53.33\%$); es stehen demnach die einzelnen Elemente in allen diesen Verbindungen in demselben einfachen Verhältnis, nämlich 1:2:1, und es käme ihnen die unbestimmte Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$ zu, worin n eine ganze positive Zahl bedeutet. Diese Verbindungen haben aber mit Ausnahme der Essigsäure und des Ameisensäuremethyläthers verschiedene Molekulargewichte.

Um das Molekulargewicht einer organischen Verbindung festzustellen, kann man nach der ausgeführten Elementaranalyse hauptsächlich zwei Wege einschlagen. Man stellt entweder 1. aus der vorhandenen Verbindung auf dem Wege der Substitution eine andere Verbindung mit einem Elemente, dessen Atomgewicht und Wertigkeit bekannt sind, dar und unterwirft diese der Elementaranalyse, welcher Vorgang leicht ausführbar ist, wenn die ursprüngliche Verbindung entweder eine Säure oder eine Base ist, oder man bestimmt 2. die Dampfdichte, d. i. das Verhältnis des Gewichtes eines bestimmten Volumens einer gasförmigen Verbindung zum Gewichte eines gleich großen Volumens Wasserstoff.

Die Dampfdichtebestimmung ist jedoch nur dann möglich, wenn sich die betreffende Substanz ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen läßt.

Durch ein Beispiel wollen wir uns beide Vorgänge veranschaulichen.

1. Darstellung eines Substitutionsproduktes.

Wir lösen in einer bestimmten Menge Essigsäure so lange Silberoxyd auf, bis die Lösung neutral reagiert. Durch Eindampfen wird die Lösung derart konzentriert, daß wir Kristalle erhalten, die, wie man sich durch eine Analyse überzeugen kann, 14.41% C, 1.79% H,

64·67% Ag und 19·13% O enthalten. Daraus finden wir in der bereits angegebenen Weise das Atomverhältnis der vier genannten Elemente 1:2:1·8:0·6:1·2 oder in den kleinsten ganzen Zahlen ausgedrückt 2:3:1:2; das essigsäure Silber hat demnach die Formel $C_2H_3AgO_2$.

Weil das Silber ein einwertiges Element ist, können wir statt eines Silberatoms ein Wasserstoffatom setzen; daher haben wir in der Essigsäure 2 Kohlenstoffatome, 4 Wasserstoffatome und 2 Sauerstoffatome. Die chemische Formel der Essigsäure ist demnach $C_2H_4O_2$ und ihr Molekulargewicht beträgt 60, während es nach der Elementaranalyse 30 oder ein Vielfaches davon betragen könnte.

Ist die zu untersuchende Verbindung eine Base, so führt man sie mit Hilfe einer bekannten Säure in ein neutrales Salz über und führt die Bestimmung des Molekulargewichts in gleicher Weise durch.

Wenn aber die zu untersuchende Substanz weder eine Säure noch eine Base ist und sich auch nicht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen läßt, so bleibt nichts anderes übrig, als auf dem Wege der Substitution so lange neue Verbindungen herzustellen, bis es durch die eine oder andere gelingt, Aufschluß über das Molekulargewicht der betreffenden Substanz zu erhalten.

Läßt sich hingegen eine organische Verbindung ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand überführen, so bestimmt man ihr Molekulargewicht am einfachsten durch eine Dampfdichtebestimmung.

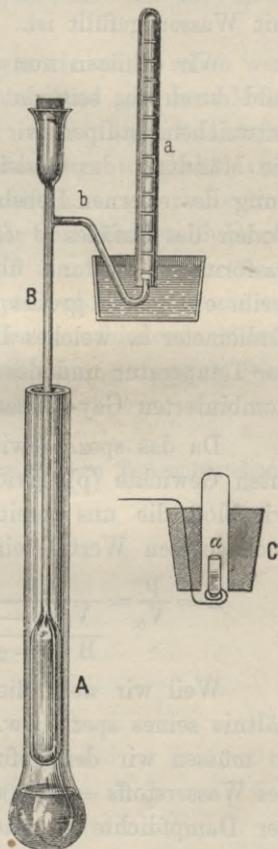


Fig. 3.

2. Bestimmung der Dampfdichte.

Diese wird sehr rasch und leicht mit Hilfe des von V. u. C. Meyer konstruierten Apparates, Fig. 3, ausgeführt. Wir nehmen zu unserm Versuche Essigsäure und zwar 0·1 g.

In dem Gefäße A befindet sich eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt über 170° C. gelegen ist.

Der Apparat B ist an seinem obern Ende durch einen Kautschukstoppel geschlossen, in dem eine nur nach unten offene Glasröhre befestigt ist und durch den eine eiserne Hebelvorrichtung geht, mittels der das kleine, Essigsäure enthaltende Glasröhrchen α festgehalten wird, wie uns die Abbildung C zeigt. Ist der Apparat B in der besprochenen Weise hergerichtet, so taucht man ihn in das Gefäß A ein, während das Gasleitungsröhrchen b in eine Glaswanne führt, die mit Wasser gefüllt ist.

Wir erhitzen nun die Flüssigkeit im Gefäße A zum Sieden. Sobald durch das seitliche Gasleitungsröhrchen keine Luftblasen mehr entweichen, stülpen wir das mit Wasser gefüllte Eudiometer a über die Mündung des Gasleitungsröhrchens und lassen durch eine Drehung des eisernen Hebels das Röhrchen α auf den mit Asbest belegten Boden des Gefäßes B fallen, wo die Essigsäure sehr rasch in den gasförmigen Zustand übergeführt wird. Der Dampf der Essigsäure treibt ein gleich großes Volumen Luft aus dem Apparate B in das Eudiometer a, welches Luftvolumen unter gleichzeitiger Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes abgelesen und mit Hilfe des kombinierten Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetzes berechnet wird.

Da das spez. Gewicht des Dampfes (Σ) gleich ist seinem absoluten Gewichte (p) dividiert durch sein Volumen (V_0), so brauchen wir bloß die uns bereits bekannten Formeln anzuschreiben und die beobachteten Werte¹⁾ einzusetzen:

$$\Sigma = \frac{p}{V_0} = \frac{p}{\frac{V_t (b-s)}{B (1+\alpha t)}} = \frac{B (1+\alpha t) p}{V_t (b-s)} = \frac{760 (1+\alpha t) \times 0.1}{V_t (b-s)}$$

Weil wir aber die Dichte des Essigsäuredampfes als das Verhältnis seines spez. Gew. zum spez. Gew. des Wasserstoffs bezeichnen, so müssen wir den gefundenen Wert noch durch das spez. Gewicht des Wasserstoffs = 0.00008995 dividieren, weshalb wir zur Berechnung der Dampfdichte die nachstehende Formel:

$$d = \frac{B (1+\alpha t) \times p}{V_t (b-s) \times 0.00008995}$$

verwenden können, worin p das Gewicht der zur Dampfdichtebestimmung verwendeten Substanz bedeutet.

(Sollte die Berechnung ganz genau sein, so müßte man den abgelesenen Barometerstand auf 0° reduzieren, indem man ihn durch

¹⁾ $V_t = 41.57 \text{ cm}^3$, $t = 20^\circ \text{ C.}$ und $b = 747.3 \text{ mm}$, $s = 17.4 \text{ mm}$.

$1 + \gamma t$ dividiert, wobei γ den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers = 0.00018153 bedeutet).

Da nach der Hypothese von Avogadro in gleichen Raumeilen aller Gase, mögen diese einfach oder zusammengesetzt sein, bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist und da das Molekulargewicht des Wasserstoffs bei Normaltemperatur und Normaldruck gleich 2 gesetzt wird, so muß man die Dampfdichte einer Verbindung mit 2 multiplizieren, um ihr Molekulargewicht zu erhalten.

Da manche organische Verbindungen, wie wir später sehen werden, bei gleicher prozentischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zeigen, so ist es noch notwendig, möglichst viele Eigenschaften hievon (Siedepunkt, Schmelzpunkt u. s. w.) zu bestimmen, damit ein Erkennen und Vergleichen der vorliegenden Substanz möglich ist.

Derartige Verbindungen von gleicher prozentischer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewichte, aber verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften nennt man *isomere*¹⁾ Verbindungen.

1) *isos* = gleich, *méros* = Teil; *isomer* = aus gleichen Teilen bestehend.

Spezieller Teil.

I. Gruppe.

Fettkörper oder Methanderivate.

Die Bezeichnung dieser Gruppe mit dem Namen Fettkörper stammt daher, daß die hierher gehörenden pflanzlichen und tierischen Fette sowie eine große Reihe von Verbindungen, die sich von den Fetten ableiten läßt, zuerst bekannt waren. Man nannte daher auch die Lehre von diesen Stoffen die Fettchemie. Richtiger ist es, für diese Stoffe die Bezeichnung Methanderivate zu gebrauchen, weil sich alle hierher gehörigen Stoffe von der einfachsten Verbindung, die der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff einzugehen vermag, dem Methan oder Sumpfgas, CH_4 , durch Substitution der Wasserstoffatome ableiten lassen.

In der Natur kommt ein Stoff vor, in dem sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen des Methans vorfindet und den wir deshalb zunächst näher betrachten wollen; es ist dies das Erdöl oder Petroleum (pétra = Fels, óleum = Öl).

Das Erdöl kommt namentlich im Erdöldistrikte Nordamerikas, der sich vom Eriesee nach Süden bis nach Pikeville in Alabama zieht, dann bei Baku am Kaspischen Meere, in Galizien auf der Nordseite der mittleren Karpathen, z. B. bei Drohobycz und Boryslaw zugleich mit Erdwachs, und an manchen anderen Orten vor. Es bildet eine dünne oder dicke Flüssigkeit von weingelber bis pechschwarzer Farbe, die sich mit Wasser nicht mischt und einen eigentümlichen Geruch besitzt. An der Luft wird es durch langsame Sauerstoffaufnahme immer dickflüssiger. Über seine Entstehung sind die Ansichten verschieden; wahrscheinlich ist es durch Verwesung von mit Schlamm

bedeckten Meerestieren unter dem Einfluß eines hohen Druckes bei nicht allzuhoher Temperatur entstanden.

Das Erdöl der verschiedenen Fundorte enthält fast ausschließlich Verbindungen, die aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und daher Kohlenwasserstoffe genannt werden; selten enthält es mehr als 2—3% gebundenen Sauerstoff, wenig Schwefel und nur Spuren von Stickstoff.

Im amerikanischen Erdöl sind vorwiegend jene Kohlenwasserstoffe enthalten, die man Paraffine nennt und deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$ ausgedrückt wird, d. h. sie enthalten um 2 Wasserstoffatome mehr, als die doppelte Anzahl der darin vorkommenden Kohlenstoffatome beträgt. Man findet in ihm sowohl die gasförmigen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung CH_4 bis C_4H_{10} , dann die flüssigen von C_5H_{12} bis $C_{15}H_{32}$ und die festen von $C_{16}H_{34}$ angefangen bis zu jenen mit 140 und noch mehr Kohlenstoffatomen.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe aus denselben Elementen zusammengesetzter Verbindungen, deren einzelne, aufeinander folgende Glieder (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 u. s. w.) sich voneinander durch die zweiwertige Gruppe $=CH_2$ unterscheiden. Solche Glieder nennt man homolog und sie bilden zusammen eine homologe Reihe. Diese Kohlenwasserstoffreihe erhielt nach ihrem Anfangsglied, dem Methan, den Namen die Methanreihe.

Da diese Kohlenwasserstoffe nicht im stande sind, Wasserstoff oder Halogene zu binden, weil die Wertigkeiten der einzelnen Kohlenstoffatome bereits durch Wasserstoffatome gebunden oder gesättigt sind, nennt man sie auch gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe.

Da sie sich auch gegen andere Reagenzien, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat ziemlich indifferent verhalten, nannte man sie auch Paraffine (von *parum affinis* = wenig verwandt).

Das rohe Erdöl ist wegen der gasförmigen und einiger niedrig siedender Bestandteile sowie wegen der aufgelösten festen Verbindungen, endlich auch wegen der Verunreinigungen nicht zum Brennen geeignet. Es muß daher gereinigt werden, wobei auch mehrere technisch wichtige Stoffe gewonnen werden. Diese Reinigung geschieht zunächst durch Destillation, dann durch Behandeln mit konzentrierter

Schwefelsäure und nachheriges Waschen mit Wasser und Natronlauge. Durch die Destillation wird das Rohöl in 3 Fraktionen geschieden; die erste Fraktion enthält die Benzine, d. s. die zwischen 40° und 150° C. siedenden Bestandteile; die zweite enthält das Leuchtöl oder eigentliche Petroleum, auch Kerosin genannt, dessen Bestandteile zwischen 150° und 300° C. siedend; die dritte Fraktion enthält die über 300° C. siedenden Bestandteile.

Aus den Benzinen werden durch neuerliche Destillation die nachfolgenden 4 Fraktionen gewonnen: 1. der zwischen 40° und 70° C. siedende Petroleumäther, den man als Lösungsmittel für Harze, Öle und Kautschuk sowie als Fleckwasser benutzt; 2. das zwischen 70° und 120° C. siedende Benzin, das in chemischen Waschanstalten, zur Entfettung der Knochen und Palmkerne sowie zur Speisung von Motoren Verwendung findet; 3. das zwischen 120° und 135° C. siedende und zum Brennen in Ligroinlampen dienende Ligroin; 4. das zwischen 135° und 150° C. siedende und als Reinigungsmittel für Maschinenteile benutzte Putzöl.

Aus den über 300° C. siedenden Anteilen des Erdöls werden die als Schmiermittel Verwendung findenden Schmieröle (Spindelöl, Maschinenöl, Eisenbahnachsenöl, Zylinderöl) und das Vaseline gewonnen. Aus manchen Erdölen wird auch Paraffin, ein geschätztes Kerzenmaterial, gewonnen. Es ist eine geruch- und geschmacklose, weiße, durchscheinende Masse, die in Äther, Benzin und Schwefelkohlenstoff leicht löslich und gegen chemische Reagenzien sehr widerstandsfähig ist.

Mit dem Petroleum verwandt ist das Erdwachs oder der Ozokerit (ózo = ich rieche, kerós = Wachs), der besonders in Galizien (Boryslaw und Wolanka) — die Jahresproduktion beträgt gegen 8000 Tonnen — ferner im Kaukasus und in Nordamerika vorkommt. Er bildet eine gelbe oder braune, knetbare Masse, die eigentlich nichts anderes als Erdöl ist, das die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe verloren hat und deshalb eingedickt ist. Man gewinnt aus ihm das Kunstwachs oder Zeresin (cera = Wachs), indem man ihn mittels rauchender Schwefelsäure reinigt und das gereinigte Produkt entfärbt. Das Zeresin ist in physikalischer Beziehung dem Bienenwachs sehr ähnlich und wird zur Herstellung von Wachskerzen, zum Einlassen der Parkettböden, zum Fetten der Geschosse u. dgl. verwendet. Vom Paraffin unterscheidet es sich durch seine Knetbarkeit in der Wärme und durch seine Klebrigkeit.

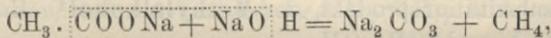
A. Stoffe der Methanreihe.

I. Methan und seine Substitutionsprodukte.

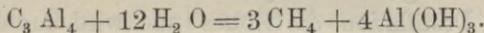
+ Das **Methan**, CH_4 , entsteht bei der Verwesung organischer Stoffe und findet sich daher als Sumpfgas in Sümpfen und als Grubengas in Kohlengruben; in diesen bildet es, mit Luft gemengt, die schlagenden Wetter.

In manchen Gegenden, wie bei Wels, Baku und Pittsburg, strömt es aus der Erde. Es findet sich ferner in allen Petroleumarten und kann überhaupt aus organischen Stoffen (Holz, Kohle u. dgl.) durch trockene Destillation, d. h. Erhitzen unter Luftabschluß, erhalten werden; es bildet deshalb auch einen wesentlichen Bestandteil des Leuchtgases (30—40%).

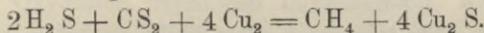
Darstellung. Am bequemsten stellt man es durch trockene Destillation eines Gemenges von trockenem Natriumacetat und Natronkalk (Versuch) dar:



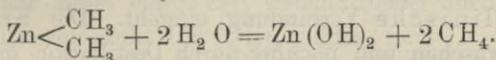
oder durch Zersetzung des Aluminiumkarbids durch Wasser:



Man kann es auch auf synthetischem Wege erhalten, wenn man gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer leitet:



Chemisch rein erhält man es durch Einwirkung des später zu besprechenden Zinkmethyls auf Wasser:



Eigenschaften. Das Methan ist ein farb- und geruchloses, in Wasser wenig lösliches Gas, das unter 0° C. bei einem Druck von 140 Atmosphären verflüssigt werden kann. Es verbrennt mit nur schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlendioxyd und bildet mit Luft oder Sauerstoff ein explosives Gemenge: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Durch lang anhaltendes Durchschlagen des elektrischen Funkens wird es in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt.

Bringt man ein Gemenge von 1 Vol. Methan und 2 Vol. Chlor ans direkte Sonnenlicht, so erfolgt eine Explosion unter Ausscheidung von Kohle: $\text{CH}_4 + 4\text{Cl} = \text{C} + 4\text{HCl}$. Wird hingegen das aus gleichen

Raumteilen Chlor und Methan bestehende Gemenge dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, so erfolgt eine langsame Substitution: $\text{CH}_3\text{H} + \text{Cl Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$; setzt man aber ein Gemenge von 1 Raumteil Methan und 2, bezw. 3 oder 4 Raumteilen Chlor dem zerstreuten Tageslicht aus, so bilden sich nach den angewandten Chlormengen die Substitutionsprodukte: CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 . (Entwickle die Reaktionsgleichungen!)

Wie schon aus diesem Beispiele ersichtlich ist, lassen sich die Wasserstoffatome des Methans durch andere einwertige Radikale ersetzen; dadurch entstehen Substitutionsprodukte des Methans, die entweder den einwertigen Rest $-\text{CH}_3$ (Methyl), den zweiwertigen $-\text{CH}_2$ (Methylen), den dreiwertigen $\equiv\text{CH}$ (Methenyl) oder das vierwertige Kohlenstoffatom $\equiv\text{C}$ enthalten.

a. Das Hydroxylsubstitutionsprodukt und dessen Abkömmlinge.

Das wichtigste Substitutionsprodukt des Methans ist sein Monohydroxylsubstitutionsprodukt, der **Methylalkohol**¹⁾, Holzgeist oder das Methylhydroxyd, $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$.

Darstellung. Der Methylalkohol findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes und wird aus dem wässerigen Destillat, dem sogenannten rohen Holzessig, der neben Holzgeist noch verschiedene Körper, wie Azeton, Essigsäure, Essigsäuremethyläther u. dgl. m. enthält, durch Destillation über gebranntem Kalk erhalten.

Der so gewonnene rohe Methylalkohol wird zur weitem Reinigung mit geschmolzenem Kalziumchlorid gemengt, womit er eine kristallinische Verbindung eingeht. Die Kristalle werden mit Äther gewaschen und nachher durch Destillation mit Wasser zerlegt, wodurch man einen ziemlich reinen, wässerigen Methylalkohol erhält, der durch gebrannten Kalk entwässert wird.

Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich riecht und schmeckt. Er siedet bei 66°C ., hat bei 0° die Dichte 0.798 und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure u. s. w. Man benutzt ihn als Brennmaterial, als Lösungsmittel für Harze, ätherische Öle u. dgl. Stoffe, daher auch zum Bereiten von

¹⁾ Der Methylalkohol wurde bereits 1661 von Boyle im Holzteer entdeckt; seine Zusammensetzung wurde aber erst 1835 von Dumas und Péligot erkannt. Seine Bezeichnung rührt von méthy = Wein und hyle = Holz her.

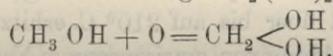
Firnissen, Polituren und Teerfarben sowie als Konservierungsmittel und zum Denaturieren des Spiritus. Mit Kalziumchlorid bildet er eine in hexagonalen Tafeln kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung: $\text{Ca Cl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3 \text{OH}$, worin der Methylalkohol sich ähnlich wie Kristallwasser verhält. Alkalimetalle lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol unter Wasserstoffentwicklung auf; das Alkali-
metall tritt an die Stelle des Wasserstoffs des Hydroxyls und die entstandene Verbindung heißt Alkalimethylat, allgemein **Alkoholat**.

(Vergl. die Einwirkung von K und Na auf H_2O !)

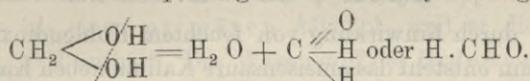
Oxydationsprodukte des Methylalkohols.

Durch Oxydationsmittel (z. B. glühendes Kupferoxyd oder durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr) geht der Methylalkohol in Formaldehyd, beziehungsweise Ameisensäure über (Versuch mit glühendem Kupferoxyd und mit Platinmohr).

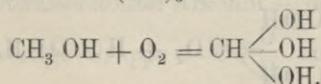
Aus dem Methylalkohol und dem Sauerstoff des Kupferoxyds dürfte sich zunächst die Verbindung $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ bilden:



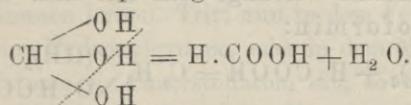
die sofort unter Wasserabspaltung in Formaldehyd übergeht:



Bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff, wobei als katalytisch wirkende Substanz Platinmohr verwendet wird, bringt man Methylalkohol und Platinmohr auf einem Uhrglase unter eine Glasglocke und läßt dieses einige Zeit stehen; hiebei dürfte sich auch zuerst ein Additionsprodukt $\text{CH}(\text{OH})_3$ bilden:



das sofort unter Wasserabspaltung in Ameisensäure übergeht:



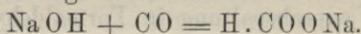
Der **Form-** oder **Ameisensäurealdehyd**, $\text{H} \cdot \text{CHO}$, der entsteht, wenn man Methylalkoholdämpfe bei Luftzutritt über eine schwach glühende Kupfer- oder Platinspirale leitet, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas, das durch starke Abkühlung zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet

wird, die schon bei -21° C. siedet. Die wässrige Lösung, das Formol oder Formalin, enthält ungefähr 40% Formaldehyd und wird als Antiseptikum und Desinfektionsmittel allgemein verwendet.

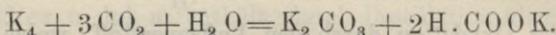
Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit besitzt er eine stark reduzierende Wirkung, die dadurch gezeigt werden kann, daß man eine ammoniakalische Silbernitratlösung mit einigen Tropfen Formalin versetzt und das Gemenge in einer Epruvette erwärmt (Versuch), wobei die Ausscheidung von metallischem Silber als Silberspiegel beobachtet werden kann.

Die **Ameisensäure**, die in der Natur im freien Zustande in den Ameisen, in den Prozessionsraupen, den Fichtennadeln u. dgl. vorkommt und das Zersetzungsprodukt von Zucker, Stärkemehl, Gummi u. s. w. ist, findet sich in geringen Mengen auch im Schweiß, im Blute sowie im Harn der Tiere und entsteht, wenn man Methylalkohol durch energisch wirkende Oxydationsmittel — Braunstein oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure — oxydiert.

Darstellung. Auf synthetischem Wege erhält man sie, wenn man Kohlenmonoxyd über bis auf 210° C. erhitzten Natronkalk leitet, wobei das CO unter Bildung von ameisen-saurem Natrium absorbiert wird:

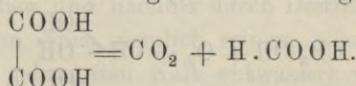


Auch durch Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf metallisches Kalium entsteht das ameisen-saure Kalium neben Kaliumkarbonat:

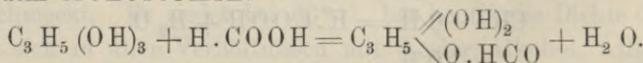


Allgemein stellt man die Ameisensäure aus der wasserfreien Oxal-säure dar, indem man diese mit Glycerin so lange bis auf 100° – 110° C. erhitzt, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd aufhört.

Der Prozeß findet in folgender Gleichung seinen Ausdruck:



Die Ameisensäure vereinigt sich mit dem Glycerin zu einem Ester, dem Monoformin:

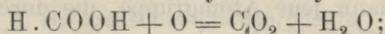


Erhitzt man das Gemenge von Monoformin und viel Wasser bis zum Kochen, so wird das Monoformin unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Glycerin umgesetzt (Umkehrung der Reaktion).

Durch Auflösen von Bleioxyd in der wässrigen Ameisensäure erhält man das schön kristallisierende Bleisalz, das in der Hitze durch

Schwefelwasserstoff die konzentrierte Ameisensäure neben Bleisulfid liefert.

Eigenschaften. Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, die auf der Haut Blasen erzeugt. Sie erstarrt bei 1°C . zu glänzenden Kristallen, schmilzt bei 9°C . und siedet bei 99° ; sie ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und als Dampf brennbar. Sie hat das Bestreben, sich höher, nämlich zu Kohlendioxyd zu oxydieren:



sie besitzt deshalb die Eigenschaft, leicht reduzierbaren Körpern den Sauerstoff zu entziehen. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Ameisensäure und ammoniakalischer Silbernitratlösung, so wird metallisches Silber ausgeschieden (Versuch).

Wir haben bereits drei sauerstoffhaltige Methanderivate kennen gelernt: den Methylalkohol, den Formaldehyd und die Ameisensäure.

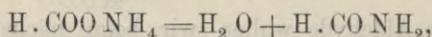
Der Methylalkohol, auch Karbinol genannt, heißt ein einwertiger Alkohol, weil er nur eine Hydroxylgruppe besitzt. Man bezeichnet ihn als einen primären Alkohol, weil er die einwertige Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ enthält. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Metalle und, wie wir später sehen werden, auch durch andere Radikale ersetzt werden. Der mit der Hydroxylgruppe verbundene Rest wird als Alkoholradikal oder Alkyl bezeichnet. Tritt aus dem Alkohol bei der Oxydation ein Molekül Wasserstoff aus der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ aus, so erhalten wir den Aldehyd — **alkoholdehyd**rogenatus = entwasserstoffter Alkohol — der die für alle Aldehyde charakteristische einwertige Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ enthält. Die weiteren

Eigenschaften der Aldehyde wollen wir beim nächstfolgenden, dem Azetaldehyd, kennen lernen. Tritt nun in dem Formaldehyd für das Wasserstoffatom eine Hydroxylgruppe, oder in dem Methylalkohol statt zweier Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom ein, so bekommen wir die Ameisensäure, die als das Prototyp aller organischen Säuren angesehen werden kann. Das charakteristische Merkmal aller organischen Säuren, im engern Sinne genommen, liegt in der einwertigen Karboxylgruppe $-\text{COOH}$, nach der die diese Gruppe enthaltenden Säuren Karbonsäuren genannt werden. Die Anzahl der in einer Karbonsäure vorkommenden Karboxylgruppen bedingt ihre Basizität,

während die in einer Säure vorkommenden Hydroxyle wie bei den Mineralsäuren ihre Wertigkeit angeben. Dementsprechend müssen wir die Ameisensäure als eine einwertige, einbasische Säure bezeichnen. Ganz analog wie bei den Mineralsäuren unterscheiden wir auch hier Säureradikal, Säurerest und Säureanhydrid. Das Säureradikal ist jene Atomgruppe, die man erhält, wenn die in den Karboxylgruppen vorkommenden Hydroxyle wegbleiben; bei der Ameisensäure also die einwertige Gruppe HCO— , Formyl genannt. Der Säurerest ist dann jene Atomgruppe, die durch Weglassung des basischen Wasserstoffs der Karboxylgruppen übrig bleibt; daher bei der Ameisensäure die einwertige Gruppe HCOO . Das Säureanhydrid endlich ist jene Verbindung, die entsteht, wenn man den Karboxylgruppen der Säure die Elemente des Wassers entzieht. Das Ameisensäureanhydrid muß demnach von 2 Molekülen der Ameisensäure abgeleitet werden; es kommt ihm die Formel $\begin{matrix} \text{H.CO} \\ \text{H.CO} \end{matrix} \text{>O}$ zu und man kann es daher als das Oxyd des Ameisensäureradikals bezeichnen.

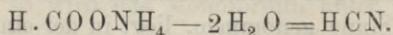
Wie der Wasserstoff des Hydroxyls im Methylalkohol durch Alkalimetalle ersetzt werden kann, wodurch die zur Synthese anderer Verbindungen dienenden Methylate entstehen, ebenso kann der Wasserstoff des Karboxyls in der Ameisensäure durch Metalle ersetzt werden, wodurch die ameisen-sauren Salze — Formiate — entstehen, von denen bloß das Ammonium-, Silber- und Bleiformiat erwähnt werden sollen.

Das **Ammoniumformiat**, H.COONH_4 , das unter anderm auch durch Neutralisation der Ameisensäure durch Ammoniak erhalten werden kann, zersetzt sich beim Erhitzen auf 180°C . in Wasser und Formamid:



das als Ameisensäure angesehen werden kann, in der die Hydroxylgruppe durch den einwertigen Ammoniakrest NH_2 — Amidogruppe genannt — vertreten ist.

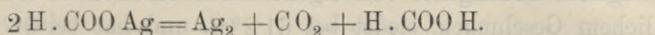
Erhitzt man es zusammen mit wasserentziehenden Mitteln, so liefert es die Cyanwasserstoff- oder Blausäure:



(Wie kann diese Verbindung vom Methan abgeleitet werden?)

Das **Silberformiat**, H.COONAg , entsteht durch Wechselwirkung eines Alkaliformiats mit Silbernitrat in weißen Nadeln, die sich am

Lichte rasch schwärzen. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Silber, Kohlendioxyd und Ameisensäure:



Das **Bleiformiat**, $(\text{H} \cdot \text{COO})_2 \text{Pb}$, entsteht durch Auflösen von Bleioxyd in kochender Ameisensäure und kristallisiert in glänzenden Nadeln. Es dient, wie bereits früher erwähnt wurde, zur Darstellung von konzentrierter Ameisensäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas.

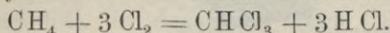
b. Halogensubstitutionsprodukte.

Wie wir weiter oben gesehen haben, könnten die Halogensubstitutionsprodukte auf synthetischem Wege durch direkte Einwirkung der Halogenelemente auf Methan erhalten werden. Da diese Darstellung zu umständlich ist, gehen wir von seinem Hydroxylsubstitutionsprodukt, dem Methylalkohol, aus.

Das **Methylchlorid**, $\text{CH}_3 \text{Cl}$, erhält man am besten aus dem Methylalkohol, indem man in diesen bei Gegenwart von Zinkchlorid¹⁾ Chlorwasserstoffgas einleitet, oder durch Destillation eines Gemenges von 1 Teil Methylalkohol, 2 Teilen Kochsalz und 3 Teilen Schwefelsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3 \text{Cl} + \text{H}_2 \text{O}$.

Eigenschaften. Das Methylchlorid ist ein angenehm riechendes, süßlich schmeckendes Gas, das durch starke Abkühlung sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten läßt, die bei -22°C . siedet und zu mannigfachen Synthesen verwendet wird.

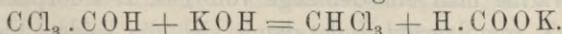
Chloroform oder Trichlormethan, CHCl_3 , entsteht aus Methan oder Methylchlorid bei direkter Behandlung mit Chlor:



Es wird aber entweder durch Destillation von Alkohol oder Essigsäure mit Chlorkalk oder in chemisch reinem Zustande durch Erwärmen von Chloral mit wässriger Kali- oder Natronlauge dargestellt.

Im ersten Falle wird ein Gemenge von Alkohol ($\frac{1}{3}$ Teil), Chlorkalk (1 Teil) und Wasser (4 Teile) aus einer geräumigen Retorte destilliert. Das Chloroform geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich als schweres Öl am Boden der Vorlage an. Man reinigt es durch Schütteln mit Schwefelsäure und nochmalige Destillation.

Die zweite Darstellungsmethode aus dem später zu beschreibenden Chloral verläuft nach der Gleichung:



¹⁾ Dieses hat den Zweck, das gebildete Wasser zu absorbieren.

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack, siedet bei 61.2°C . und hat bei 0° die Dichte 1.5. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, hingegen leicht in Alkohol und Äther und ist selbst ein gutes Lösungsmittel für Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Kautschuk und Harze. Eingeatmet erzeugen seine Dämpfe vorübergehende Bewußtlosigkeit, weshalb es bei schmerzhaften Operationen als Anästhetikum verwendet wird; in zu großen Mengen eingeatmet, kann es auch den Tod herbeiführen. Durch Chlor geht das Chloroform in

Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff oder Perchlormethan, CCl_4 , eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit über, die bei 77°C . siedet.

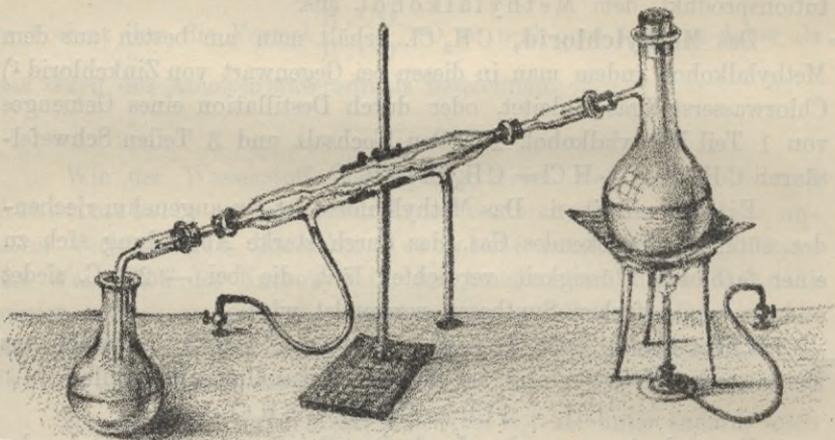
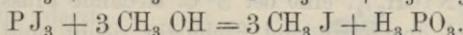
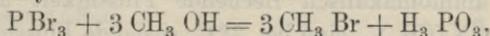


Fig. 4.

Methylbromid, CH_3Br , und **Methyljodid**, CH_3J , entstehen bei der Einwirkung vom Bromwasserstoff, beziehungsweise Jodwasserstoff auf Methylalkohol. Anstatt die genannten Wasserstoffsäuren im fertigen Zustande auf Methylalkohol einwirken zu lassen, bringt man zu Methylalkohol, in dem sich amorpher Phosphor befindet, unter guter Abkühlung tropfenweise Brom, beziehungsweise zu Phosphorjodid Methylalkohol. (Versuch: In einem Fraktionierkölbchen, Fig. 4, erwärme man ein Gemenge von 1 G. T. amorphen Phosphors und 13 G. T. gepulverten Jods, damit sich die beiden Elemente vereinigen, und übergieße das abgekühlte Phosphorjodid mit 8 G. T.

wasserfreien Methylalkohols und destilliere; aus dem Destillat scheidet man durch Schütteln mit Wasser und etwas Natronlauge das farblose Jodmethyl ab.)

Die Reaktionen verlaufen in demselben Sinne wie bei der Einwirkung des Phosphorbromids und Phosphorjodids auf Wasser, das hier durch Methylalkohol vertreten ist:



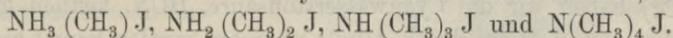
Beide Verbindungen sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Das **Bromoform**, $CHBr_3$, und das **Jodoform**, CHJ_3 , erhält man in ganz ähnlicher Weise wie das Chloroform durch Einwirkung von Kalilauge und Brom, beziehungsweise Jod auf Weingeist (Äthylalkohol).

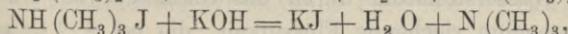
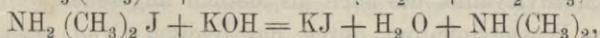
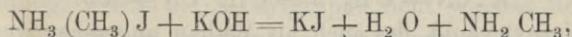
Das Jodoform kristallisiert in gelben, hexagonalen Blättchen, die sich in Alkohol und Äther ziemlich leicht lösen und bei $119^\circ C$. schmelzen; es findet vielfach Anwendung in der Wundbehandlung, da es den Heilungsprozeß besonders fördert.

c. Ammoniakderivate des Methans.

Das gasförmige Ammoniak sowie seine wässrige Lösung können sich bekanntermaßen direkt mit Säuren zu den Ammoniumsalzen vereinigen. Erhitzt man ein Gemenge von Methyljodid und einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf $100^\circ C$., so tritt auch eine Addition ein und es entstehen Ammoniumjodide, in denen ein, zwei, drei oder alle vier Wasserstoffatome durch Methylradikale vertreten sind, nämlich



Unterwirft man das Gemenge dieser Ammoniumverbindungen mit Kalilauge der Destillation, so werden das Mono-, Di- und Trimethylammoniumjodid im Sinne der nachfolgenden Reaktionsgleichungen zerlegt:



während das Tetramethylammoniumjodid unverändert bleibt.

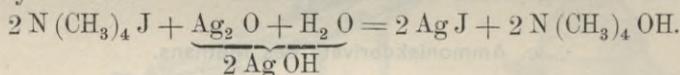
Die bei der Destillation entstandenen Ammoniaksubstitutionsprodukte — Amine genannt — können nur auf sehr umständliche Weise voneinander getrennt werden.

Das Methylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, oder Amidomethan ist ein Gas, das stärker basisch reagiert als das Ammoniak und sich in Wasser leicht löst. Es brennt mit gelblicher Flamme, ist unter -6°C . flüssig und vereinigt sich direkt mit Säuren zu Salzen.

Das Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, ist eine farblose, bei 8°C . siedende und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit und das Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, eine bei 3°C . siedende Flüssigkeit, die ammoniakalisch und durchdringend fischartig riecht und in der Natur ziemlich verbreitet ist.

Das Mono-, Di- und Trimethylamin bezeichnet man als Aminbasen und zwar der Reihe nach als primäre, sekundäre und tertiäre, je nachdem sie den einwertigen Rest $-\text{NH}_2$, den zweiwertigen Rest $=\text{NH}$ oder das dreiwertige Atom $\equiv\text{N}$ enthalten.

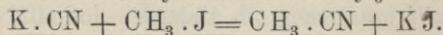
Das Tetramethylammoniumjodid läßt sich durch Kochen mit Laugen nicht mehr zerlegen, liefert aber, mit feuchtem Silberoxyd digeriert, eine Ammoniumbase, das Tetramethylammoniumhydroxyd, bei welchem Prozesse das feuchte Silberoxyd nach Art eines Hydroxyds wirkt:



Es ist eine weiße, zerfließliche Kristallmasse von stark ammoniakalischen Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, die den Ammoniumsalzen nahe verwandt sind.

d. Cyanderivate des Methans.

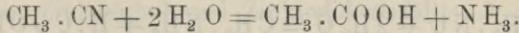
Unter den Zersetzungsprodukten des ameisensauren Ammoniums (Seite 22) haben wir die Cyanwasserstoffsäure, HCN , kennen gelernt, deren Wasserstoff leicht durch Alkyle vertreten werden kann; hiedurch entstehen die Alkylcyanide. Das einfachste derartige Substitutionsprodukt ist das **Methylecyanid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$; es entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcyanid und Methyljodid:



Das Methylecyanid, das auch als Methan angesehen werden kann, in dem ein Wasserstoffatom durch das Radikal Cyan ersetzt wurde, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 82°C . siedet, sich mit Wasser mischt und im wasserfreien Zustande mit violetterm Lichte brennt.

Kocht man ein Gemenge von Methylecyanid und verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler, Fig. 5 (Versuch), so entsteht aus

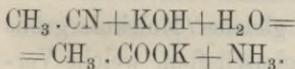
dem Methylcyanid durch Einwirkung von Wasser auf seine Cyan-
gruppe Essigsäure und Ammoniak (Verseifen des Alkylcyanids):



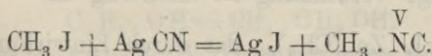
Aus diesem Grunde nennt man das Methylcyanid auch Azetonitril oder Nitril der Essigsäure.

Der Chemismus dieses Prozesses besteht darin, daß durch Angliederung der Elemente des Wassers aus dem Kohlenstoffatom der Cyangruppe die Carboxylgruppe $-\text{COOH}$ und aus dem Stickstoffatom des Cyans das Ammoniak entsteht.

Bei der Einwirkung von Laugen auf das Methylcyanid erhält man neben Ammoniak das Alkalisalz der Essigsäure und wir können daher den Prozeß durch die folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



Verwendet man hingegen statt des Kaliumcyanids ein Gemenge von Kalium- und Silbercyanid, so entsteht im Sinne der nachfolgenden Gleichung neben Silberjodid eine Verbindung, welche die Methylgruppe nicht wie das Methylcyanid an das Kohlenstoffatom, sondern an das fünfwertige Stickstoffatom gebunden enthält und Methylisocyanid oder Methylkarbylamin genannt wird:



Das Methylisocyanid ist eine unangenehm riechende, bei 58°C . siedende Flüssigkeit, die durch kochende Alkalien kaum an-

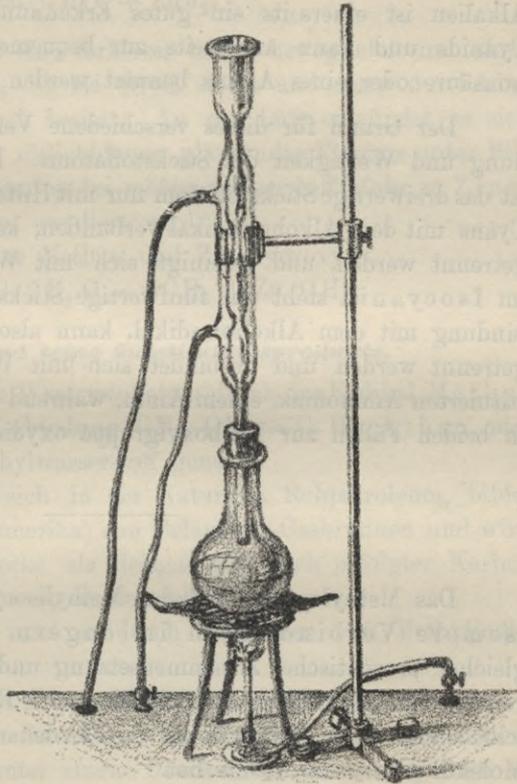
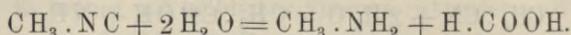


Fig. 5.

gegriffen, durch Säuren hingegen sofort in Methylamin und Ameisensäure zersetzt wird:



Dieser Unterschied in dem chemischen Verhalten der normalen Cyanide und Isocyanide der Alkoholradikale gegenüber Säuren und Alkalien ist einerseits ein gutes Erkennungsmittel des betreffenden Cyanids und kann andererseits zur bequemen Darstellung einer Karbonsäure oder eines Amins benutzt werden.

Der Grund für dieses verschiedene Verhalten liegt in der Bindung und Wertigkeit des Stickstoffatoms. Im normalen Cyanid ist das dreiwertige Stickstoffatom nur mit Hilfe des Kohlenstoffatoms des Cyans mit dem Alkoholradikal verbunden, kann also leicht von diesem getrennt werden und vereinigt sich mit Wasserstoff zu Ammoniak; im Isocyanid steht das fünfwertige Stickstoffatom in direkter Verbindung mit dem Alkoholradikal, kann also nicht leicht von diesem getrennt werden und verbindet sich [mit Wasserstoff zu einem substituierten Ammoniak, einem Amin, während der Kohlenstoff des Cyans in beiden Fällen zur Carboxylgruppe oxydiert wird.

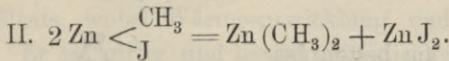
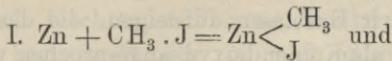
Das Methylcyanid und das Methylisocyanid bezeichnet man als isomere Verbindungen im engern Sinne. Sie besitzen bei gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher Molekulargröße verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften, welche Verschiedenheit ihren Grund in der verschiedenartigen Anordnung der das Molekül bildenden Atome hat.

e) Metallverbindungen des Methyls.

Durch die Halogenverbindungen des Methyls ist es gelungen, Verbindungen dieses Radikals mit verschiedenen Metallen, wie Zink, Quecksilber, Aluminium, Blei, Zinn u. s. w. herzustellen. Die wichtigste derartige Verbindung ist unstreitig das

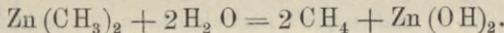
Zinkmethyl, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, das durch Einwirkung von Methyljodid auf fein gekörntes Zink und nachherige Destillation des Reaktionsproduktes entsteht.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen; es bildet sich zunächst ein Additionsprodukt, das Methylzinkjodid, $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$, das durch die Destillation in Zinkmethyl und Zinkjodid zerfällt:



Das Zinkmethyl ist eine farblose, leicht bewegliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 46°C . siedet und einen durchdringenden, widerlichen Geruch besitzt. An der Luft entzündet es sich sofort und verbrennt mit rötlichblauer, glänzender Flamme unter Bildung von Zinkoxyd, während es bei mäßiger Sauerstoffzufuhr zu Zinkmethylat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \text{Zn}$, oxydiert wird.

Mit Wasser liefert es Methan und Zinkhydroxyd:

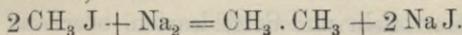


II. Äthan und seine Substitutionsprodukte.

Wird im Methan ein Wasserstoffatom durch das Radical Methyl ersetzt, so entsteht die Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_2 \text{H}_6$, Äthan oder Dimethyl, wohl auch Äthylwasserstoff genannt.

Das Äthan findet sich in der Natur im Rohpetroleum, bildet z. B. bei Pittsburg (Nordamerika) den Delamater-Gasbrunnen und wird dort für gewerbliche Zwecke als Heizgas und nach erfolgter Karburierung auch zur Beleuchtung verwendet.

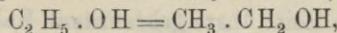
Synthetisch erhält man es durch Erwärmen von Methyljodid mit Natrium (Versuch):



Eigenschaften. Das Äthan ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich bei 4°C . unter einem Drucke von 46 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet und angezündet mit schwach leuchtender Flamme brennt.

a. Hydroxylsubstitutionsprodukte und deren Abkömmlinge.

Durch Vertretung eines Wasserstoffatoms im Äthan durch einwertige Radikale entstehen die Äthylverbindungen, unter denen das Äthylhydroxyd oder der Äthylalkohol,

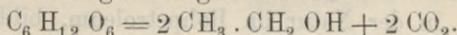


auch schlechtweg Alkohol, Weingeist oder Spiritus genannt, die wichtigste ist.

Der Äthylalkohol bildet das Hauptprodukt der geistigen Gärung des Traubenzuckers, die durch den Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae*) verursacht wird. (Versuch: Wir bringen in den in Fig. 6 abgebildeten Glaskolben eine 10%ige Traubenzuckerlösung und etwas Hefe; nach einigen Minuten sehen wir Gasblasen aufsteigen, die das klare Kalkwasser trüben und daher als Kohlendioxyd angesprochen werden müssen.)

Die Gärung verläuft am besten bei 25 bis 30° C. und hört unter 3° C. sowie über 35° C. auf. Sie benötigt immer einen schwachen Luftzutritt und verläuft am vollständigsten, wenn eine 10—15%ige Zuckerlösung der Gärung unterworfen wird, obgleich auch eine 20 bis 22%ige Zuckerlösung noch vollständig vergärt.

Wenn man die Nebenprodukte, die sich bei der Gärung bilden, übergeht, so kann man den Zerfall des Traubenzuckers bei der geistigen Gärung durch folgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



Im verdünnten Zustande findet sich daher der Alkohol in allen gegorenen oder geistigen Getränken, wie z. B. Bier, Wein und Branntwein.

Im Großen stellt man den Alkohol aus stärkemehlhaltigen Stoffen, besonders aus Kartoffeln und Getreidearten, oder aus der rohrzuckerhaltigen Runkelrübenmelasse dar, indem man diese Substanzen zuerst durch geeignete Reagenzien, wie verdünnte Schwefelsäure oder Diastase, in Traubenzucker überführt und dann durch Hefe die Gärung einleitet.

Der auf diese Weise gewonnene Alkohol wird zunächst durch Destillation von denjenigen Produkten, die einen höheren Siedepunkt besitzen und die seinen Geschmack beeinträchtigen, dem sogenannten Fusel, sowie teilweise vom Wasser befreit; man erhält so einen ungefähr 93%igen Alkohol. Um ihn vollständig wasserfrei als sogenannten absoluten Alkohol zu erhalten, muß man den rektifizierten Alkohol noch längere Zeit über gebranntem Kalk stehen lassen, am Rückflußkühler kochen und dann nach Zusatz von metallischem Natrium destillieren.

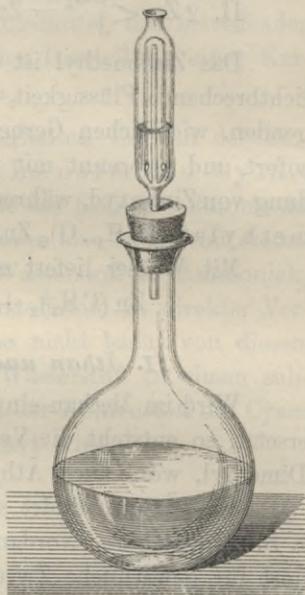


Fig. 6.

Der reine Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche, die bei 78.3°C . siedet, bei 15°C . das spez. Gewicht 0.79 g besitzt, bei -90°C . dickflüssig wird und bei -112.5°C . erstarrt. Er brennt angezündet mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme, besitzt einen brennenden Geschmack, zieht begierig Wasser an und mischt sich mit diesem in jedem Verhältnis, wobei Wärmeentwicklung und Volumverminderung auftritt. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Mit Wasser verdünnt und in größeren Mengen genossen, bewirkt er vorübergehende Vergiftungserscheinungen (Rausch), während er bei mäßigem Genuß eine erhöhte Tätigkeit der Respirationsorgane und dadurch eine gewisse Aufregung hervorruft. Er ist ein sehr gutes Lösungsmittel für ätherische Öle, Harze, Fette, Brom, Jod und verschiedene Kohlenstoffverbindungen sowie teilweise auch für Schwefel und Phosphor; er dient zur Bereitung von Tinkturen, zur Konservierung von anatomischen Präparaten (Koagulierung der Eiweißkörper) und als Brennmaterial. Er kann sich mit verschiedenen Salzen, z. B. mit Kalziumchlorid, zu kristallisierenden Verbindungen vereinigen, in denen er die Rolle des Kristallwassers spielt.

Der Alkohol ist der wirksame Bestandteil der geistigen Flüssigkeiten und bedingt daher ihren Wert; es ist demnach notwendig, den Gehalt an Alkohol in einer Flüssigkeit bestimmen zu können.

Zu dem Zwecke hat man eigene Aräometer, die sogenannten Alkoholometer, konstruiert, bei denen man an einer beigegebenen Skala entweder die Volumprocente (**Tralles**) oder die Gewichtsprocente (**Richter**) an absolutem Alkohol ablesen kann. Diese Skala ist aber nur für jene Temperatur richtig, bei der sie konstruiert wurde. Wird das Alkoholometer bei einer andern Temperatur angewendet, so benötigt man Tabellen, um den abgelesenen Alkoholgehalt auf den bei dieser Temperatur geltenden zurückführen zu können.

Diese Alkoholometer können in eine alkoholische Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, direkt eingesenkt werden, um den Alkoholgehalt zu bestimmen. Enthält aber die Flüssigkeit, wie Wein, Bier u. dgl., noch andere Bestandteile, so muß von einer bestimmten Menge, z. B. 100 cm^3 , die Hälfte abdestilliert und das Destillat durch destilliertes Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht werden. In dieses wird dann das Alkoholometer eingesenkt und der Alkoholgehalt direkt abgelesen.

Vom Äthylalkohol können in ähnlicher Weise alle jene Arten von Derivaten, die bereits beim Methylalkohol besprochen wurden,

abgeleitet werden. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den entsprechenden Methanderivaten durch den Mehrgehalt einer CH_2 -Gruppe; sie bilden daher homologe Verbindungen.

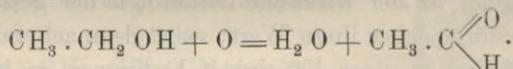
Die Alkalimetalle lösen sich im Äthylalkohol unter Wasserstoffentwicklung auf und bilden die Alkaliäthylate (Versuch), das sind weiße, feste Körper, die die Feuchtigkeit gierig anziehen.

Oxydationsprodukte des Äthylalkohols.

Die Oxydationsprodukte des Äthylalkohols, Aldehyd und Säure, entsprechen jenen des Methylalkohols.

Durch wiederholtes Eintauchen eines an der Luft erhitzten Kupferstreifens (CuO) in Alkohol erhält man einen Stoff, der aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung beim Erwärmen metallisches Silber ausfällt (Versuch).

Wir nennen diesen Stoff den **Azetaldehyd**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, oder Aldehyd schlechtweg; man erhält ihn ähnlich dem Methylaldehyd durch Überleiten von mit Luft gemengten Alkoholdämpfen über eine erhitzte Platinspirale. Seine Bildung können wir uns durch die folgende Reaktionsgleichung versinnlichen:

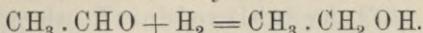


Für gewöhnlich stellt man ihn dar, indem man in einem Kolben zu einem Gemenge von 4 T. konz. Schwefelsäure und 3 T. 90prozentigen Alkohols eine Lösung von 3 T. Kaliumdichromat in 12 T. Wasser allmählich hinzufügt, langsam erwärmt und die entweichenden Dämpfe durch Abkühlung kondensiert. Das Destillat wird durch Kalziumchlorid entwässert, mit dem doppelten Volumen Äther vermischt und durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in Aldehydammoniak, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, übergeführt, das durch Waschen mit Äther gereinigt und durch nachherige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird.

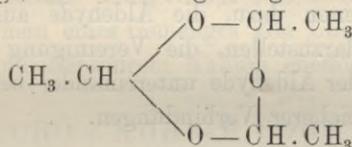
Eigenschaften. Der Azetaldehyd ist eine neutrale, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei 21°C . siedet und bei 0°C . das spez. Gewicht 0.8 g besitzt. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung und löst sich leicht in Äther. Bei Luftzutritt oxydiert er sich nach und nach zu Essigsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} + \text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$. Er besitzt wie alle Aldehyde das Bestreben, sich höher zu oxydieren, und

daher auch reduzierende Eigenschaften, wie durch sein Verhalten zu ammoniakalischer Silbernitratlösung gezeigt wurde.

Durch naszenten Wasserstoff (Behandeln des Aldehyds mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure) wird der Azetaldehyd unter Wasserstoffaufnahme zu Äthylalkohol reduziert:



Durch Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure geht der Azetaldehyd unter Erwärmung und Kontraktion in eine polymere Modifikation, den Paraldehyd, $(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_3$ über (Versuch). Diese Erscheinung findet ihre Erklärung durch die Annahme, daß sich das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ mit einer Wertigkeit vom Kohlenstoffatom löst; dadurch entstehen aus drei Aldehydmolekülen drei zweiwertige Atomgruppen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{O} \\ \searrow \end{array}$, die sich, wie die Konstitutionsformel zeigt, zu einem ringförmigen Komplex vereinigen:

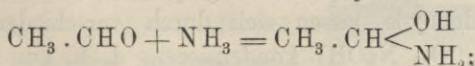


Der Paraldehyd ist in Wasser schwer löslich, siedet erst bei 124°C . und geht bei der Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd über; er wird als Schlafmittel verwendet.

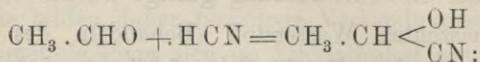
Eine zweite Modifikation, der Metaldehyd, dessen Molekulargröße nicht genau bekannt ist, entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf gut gekühlten Azetaldehyd als eine weiße, in Wasser unlösliche Masse, die beim Erhitzen wieder gewöhnlichen Aldehyd liefert.

Der Azetaldehyd und der Paraldehyd werden als polymere (poly = viel) Verbindungen bezeichnet, d. s. solche Verbindungen, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung verschiedene Molekulargrößen besitzen.

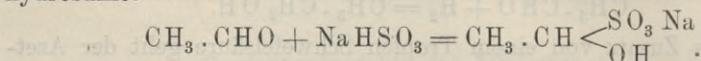
Der Azetaldehyd kann sich infolge des bereits erwähnten Übergangs der zweifachen Bindung des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe in die einfache Bindung mit verschiedenen Stoffen direkt vereinigen, so z. B. mit Ammoniak, wodurch das Aldehydammoniak entsteht:



mit Blausäure, wodurch das Nitril der α -Oxypropionsäure gebildet wird:



dann mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle, z. B. mit Natriumhydrosulfit:



In derselben Weise können sich auch zwei Moleküle Azetaldehyd durch den Einfluß verdünnter Salzsäure miteinander vereinigen:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (Aldol),
welche Verbindung leicht ein Molekül Wasser abspaltet:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO} - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}$
(Krotonaldehyd). Diesen Vorgang bezeichnet man allgemein als Kondensation der Aldehyde.

Die Additionsprodukte mit Ammoniak und den sauren Sulfiten der Alkalimetalle dienen dazu, die Aldehyde aus Gemengen abzuscheiden und rein darzustellen, die Vereinigung der Aldehyde mit Blausäure und jene der Aldehyde untereinander benutzt man zur Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen.

Die teils beim Form-, teils beim Azetaldehyd angeführten Darstellungsmethoden und Eigenschaften sind allen Aldehyden gemeinsam und mögen deshalb hier kurz zusammengefaßt werden:

1. Aldehyde entstehen durch Oxydation des entsprechenden primären Alkohols.

2. Die Aldehyde können durch naszenten Wasserstoff in den zugehörigen primären Alkohol, durch Sauerstoffaufnahme in die entsprechende Säure übergeführt werden.

3. Die verdünnten Lösungen von Aldehyden fallen aus einer schwach ammoniakalischen Silbernitratlösung metallisches Silber.

4. Die Aldehyde addieren sich direkt zu Ammoniak, zu Blausäure und zu den sauren Alkalisulfiten.

5. Die Aldehyde werden durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert, d. h. zwei oder mehrere Aldehydmoleküle treten zusammen und bilden eine Verbindung, die bei gleicher prozentischer Zusammensetzung ein höheres Molekulargewicht als der Aldehyd besitzt und leicht wieder in ihre Komponenten gespalten werden kann.

6. Die Aldehyde lassen sich durch verschiedene Reagenzien (HCl , ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH) kondensieren, d. h. aus zwei Aldehyd-

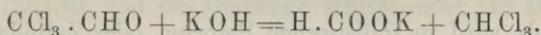
molekülen entsteht durch Wasseraustritt ein kohlenstoffreicherer Aldehyd, wobei das eine Aldehydmolekül Sauerstoff, das andere Wasserstoff verliert.

Vom Azetaldehyd gibt es ein sehr wichtiges Substitutionsprodukt, das **Chloral** oder den Trichloraldehyd, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, d. i. Azetaldehyd, in dem die drei Wasserstoffatome des Methyls durch Chlor ersetzt sind.

Man erhält es durch Einleiten von Chlor in 98%igen Alkohol und Zersetzen des entstandenen Reaktionsproduktes durch konzentrierte Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das Chloral ist eine farblose, ölige, eigentümlich scharf riechende und bei 98°C . siedende Flüssigkeit, die in chemischer Beziehung ganz dem Aldehyd gleicht. Es läßt sich daher durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, zur Trichloressigsäure oxydieren: $\text{CCl}_3 \cdot \text{COH} + \text{O} = \text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$.

Beim Erwärmen eines Gemenges von Chloral und Kalilauge erhält man neben ameisensaurem Kalium chemisch reines Chloroform (Versuch):



Chloral vereinigt sich mit Wasser unter bedeutender Erwärmung zu Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, einer in weißen Tafeln kristallisierenden Verbindung, die als Schlafmittel und Antiseptikum verwendet wird.

Das Oxydationsprodukt des Aldehyds, die **Essigsäure**, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, deren Synthese aus dem Methylcyanid bereits auf Seite 27 erwähnt wurde, stellt man im Großen entweder durch Oxydation des verdünnten Alkohols in den sogenannten Essigbildnern, oder durch trockene Destillation von Holz dar. Im ganz verdünnten Zustande stellt man sie auch aus Wein oder Obst als Wein- oder Obstessig dar.

1. Darstellung aus Alkohol durch Oxydation.

Man läßt 8—10%igen Alkohol, Wein oder gegorene Stärkemaische

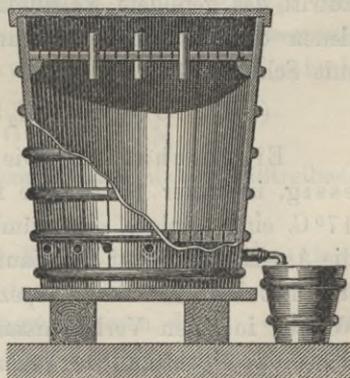


Fig. 7.

über Buchenholzspäne oder Lindenkohle träufeln, die mit Essig angefeuchtet sind und sich in großen Fässern befinden. Die Fässer, Fig. 7, haben unten einen festen Boden; zirka 15 cm darüber ist ein Siebboden, auf dem sich die Buchenholzspäne oder Lindenkohlen befinden. Über diesem ist ein zweiter Siebboden, auf den der verdünnte Alkohol gegossen wird. Die Luft tritt durch die unmittelbar unter dem untern Siebboden angebrachten Luftlöcher ein und streicht durch die Kohlen oder Holzspäne.

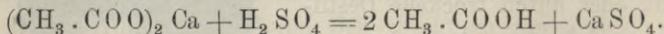
Der durch die Luft oxydierte Alkohol fließt bei der seitlichen Öffnung durch die gekrümmte Röhre ab und wird behufs vollständiger Oxydation mehrmals aufgegossen. Die Temperatur des Raumes, in dem die Fässer aufgestellt sind, muß 24—30° C. betragen.

Aus der entstandenen verdünnten Säure, dem Schnellessig, erhält man die Säure durch Neutralisation mit Natriumkarbonat, Eindampfen der Lösung bis zur Trockenheit und Destillation des Natriumazetats mit Schwefelsäure.

2. Darstellung durch trockene Destillation des Holzes.

Das Holz wird in gußeisernen Retorten oder Zylindern der Rotglut ausgesetzt, wobei sich gasförmige, wässerige und teerartige Destillationsprodukte bilden, während die Holzkohle in den Retorten zurückbleibt.

Das wässerige Produkt, der rohe Holzessig, enthält neben anderen Bestandteilen hauptsächlich Essigsäure und Holzgeist. Um die Essigsäure zu gewinnen, sättigt man das wässerige Destillationsprodukt mit Kalziumkarbonat, dampft zur Trockene ab, erhitzt unter Luftzutritt das gebildete Kalziumazetat bis auf 200° C., um die verschiedenen organischen Beimengungen zu zerstören, und destilliert dann mit Schwefelsäure:



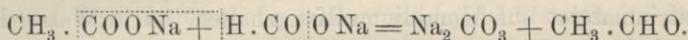
Eigenschaften. Die wasserfreie Essigsäure, der sogen. Eisessig, ist unter 17° C. eine feste, blättrig-kristallinische Masse, über 17° C. eine farblose, eigentümlich sauer riechende Flüssigkeit, die wie die Ameisensäure auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 118° C. und hat bei 15° C. das spez. Gewicht 1.055 g; sie mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen unter Volumverminderung und zeigt dabei das eigentümliche Verhalten, daß zuerst ihr spez. Gewicht zunimmt und zwar so lange, bis auf ein Molekül Säure ein Molekül

Wasser kommt, worauf es wieder abnimmt. Sie ist auch mit Alkohol und Äther mischbar und zeigt eine stark saure Reaktion.

Sowohl der Schnell Essig als auch der angenehm riechende Wein- und Obstessig, die höchstens 5—10% Essigsäure enthalten, werden zur Zubereitung der Speisen verwendet. Die Essigsäure findet sonst noch Verwendung zur Erzeugung des Bleizuckers, des Grünspans u. dgl. sowie auch in der analyt. Chemie. Ihrer Konstitution nach ist sie eine einbasische, einwertige Säure und bildet neutrale und basische Salze, von denen folgende zu erwähnen sind:

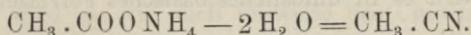
Kaliumazetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$, entsteht durch Neutralisation von Essigsäure mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat und bildet leicht lösliche, an der Luft zerfließliche weiße Blättchen.

Natriumazetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht in ähnlicher Weise wie das vorhergehende Salz und kristallisiert in rhombischen, an der Luft verwitternden Kristallen, die bei 77°C . schmelzen und das Kristallwasser verlieren. Nachher wird die geschmolzene Masse wieder fest und schmilzt dann erst bei 319°C . Im trockenen Zustande verwendet man es zur Darstellung von Methan, indem man es mit Natronkalk mischt und das Gemenge erhitzt, oder zur Bereitung von Azetaldehyd, indem man es mit Natriumformiat mischt und das Gemenge der Destillation unterwirft:



Im gelösten Zustand benutzt man es in der analyt. Chemie, z. B. zum Nachweis des Eisens.

Ammoniumazetat, $\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$, entsteht durch Sättigung der Essigsäure mit Ammoniak als kristallinische Masse und zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Azetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2$. Erhitzt man ein Gemenge von essigsauerm Ammonium und wasserentziehenden Stoffen, z. B. Phosphorpentoxyd, so entsteht das Methylocyanid:

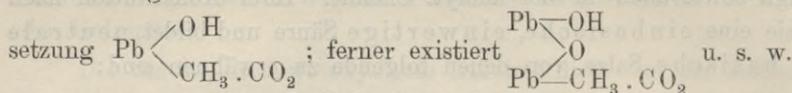


Das Ammoniumazetat findet als Reagens und als schweißtreibendes Mittel Anwendung.

Bleiazetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$, oder Bleizucker entsteht durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure und kristallisiert in großen, farblosen, vierseitigen Prismen, die in $1\frac{1}{2}$ Teilen Wasser löslich sind. Es hat einen anfangs süßlichen, nachher unangenehmen metallischen Geschmack und ist giftig. An der Luft ver-

wittern die Kristalle, indem sie sowohl Kristallwasser als auch etwas Essigsäure verlieren.

In der heißen Lösung von Bleiazetat lösen sich noch weitere Moleküle Bleioxyd auf und man erhält verschiedene basische, in Wasser lösliche Bleiazetate, deren Lösung als Bleiessig bekannt ist und aus welcher Lösung durch Kohlendioxyd basisches Bleikarbonat gefällt wird. Das einfachste basische Salz hat die Zusammen-



Man verwendet die Bleisalze zum Goulardschen Wundwasser, zur Bleiweißfabrikation u. s. w.

Kupferazetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$, oder destillierter Grünspan wird durch Auflösen von Kupferhydroxyd oder Kupferkarbonat in Essigsäure erhalten und kristallisiert in dunkelgrünen Prismen. Der gewöhnliche Grünspan ist ein basisches Kupferazetat und wird im Großen dargestellt, indem man Kupferplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrebern in Berührung bringt. Man benutzt ihn zur Bereitung des Schweinfurter Grüns, eines sehr giftigen, aus Kupferazetat und Kupferarsenit bestehenden Farbstoffs, dessen Verwendung als Anstrichfarbe verboten ist.

Aluminiumazetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3 \text{Al}$, wird durch Einwirkung von Natriumazetat auf Aluminiumsulfat erhalten, ist in Wasser löslich und wird durch Kochen in das unlösliche basische Aluminiumazetat übergeführt. Es findet in der Färberei und Zeugdruckerei als Rotbeize Anwendung.

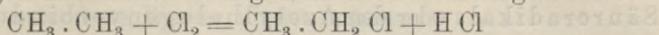
Ferriazetat, $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3 \text{Fe}$, entsteht durch Auflösen von Eisenrost in Essig oder durch Wechselwirkung von Ferrichlorid und Natriumazetat. Es ist in Wasser mit roter Farbe löslich (Rotfärbung einer Azetatlösung auf Zusatz von Ferrichloridlösung) und unter dem Namen Schwarzbeize in der Färberei bekannt. Durch Kochen seiner Lösung wird es in unlösliches basisches Ferriazetat übergeführt.

b. Halogensubstitutionsprodukte des Äthans.

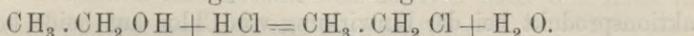
Die Halogenelemente wirken, mit Äthan in Berührung gebracht, auf dieses substituierend ein und je nach der Menge des Halogenelements und nach den jeweiligen Bedingungen, unter denen die Reaktion vor sich geht, können sich verschiedene Substitutionsprodukte von $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Cl}$, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Br}$ oder $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$ an bis $\text{C}_2 \text{Cl}_6$, $\text{C}_2 \text{Br}_6$, bzw. $\text{C}_2 \text{J}_6$ bilden.

Hier sollen bloß die Monohalogen-substitutionsprodukte besprochen werden.

Das **Äthylchlorid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, das bei der Einwirkung von gleichen Mengen Äthan und Chlorgas im zerstreuten Tageslichte:

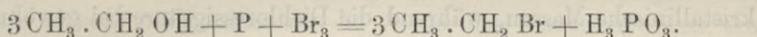


entsteht, stellt man für gewöhnlich aus dem Weingeist dar, indem man diesen mit Zinkchlorid versetzt (Absorption des Reaktionswassers) und unter Erwärmen Salzsäuregas durchleitet, oder indem man ein Gemenge von einem Teil Alkohol, zwei Teilen Kochsalz und Schwefelsäure erwärmt und das sich bildende Gas mit warmem Wasser wäscht und nachher in einer stark gekühlten Vorlage verdichtet:



Es ist ein leicht kondensierbares Gas (Siedepunkt $+12^\circ \text{C}$.), das angenehm riecht und mit grün gesäumter Flamme brennt.

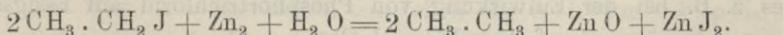
Das **Äthylbromid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{Br}$, erhält man durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in Weingeist unter gleichzeitigem Erwärmen, oder in ähnlicher Weise wie das Methylbromid, indem man zu einem Gemenge von Alkohol und amorphen Phosphor langsam und unter Abkühlung Brom zuträufeln läßt und nachher destilliert:



Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 39°C . siedet und mit grüner Flamme brennt.

Das **Äthyljodid**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{J}$, wird in ganz ähnlicher Weise aus Alkohol, amorphem Phosphor und Jod dargestellt. Es ist eine farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 72°C . siedet und sich am Lichte durch Ausscheidung von Jod gelb bis braun färbt.

Beim Erhitzen mit Zink und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf $150-180^\circ \text{C}$. liefert es Äthan:



Außerdem wird es, wie auch teilweise das Chlorid und Bromid, wegen seiner besondern Reaktionsfähigkeit zur Synthese äthylhaltiger Verbindungen benutzt. So könnte z. B. durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Äthyljodid der Äthylalkohol dargestellt werden: $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J} + \text{AgOH} = \text{AgJ} + \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

c. Halogen-substitutionsprodukte der Essigsäure.

In der Essigsäure ist eine zweifache Substitution durch Halogenelemente möglich. Entweder können die Wasserstoffatome der Methyl-

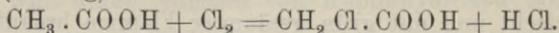
gruppe durch die Halogenelemente vertreten werden, oder es treten diese an die Stelle des Hydroxyls der Karboxylgruppe.

Im ersten Falle haben wir es mit den halogenisierten Essigsäuren, im zweiten Falle mit den Halogenverbindungen des Säureradikals oder den Azetylhalogenverbindungen zu tun.

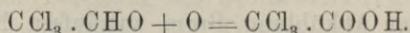
Von diesen werden besonders die Chlorderivate zu verschiedenen Synthesen verwendet.

Wir kennen drei gechlorte Essigsäuren, nämlich die Mono-, Di- und Trichloressigsäure, je nachdem ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome des Methyls durch Chlor ersetzt wurden.

Die **Monochloressigsäure**, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$, ist das erste Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Chlor auf heiße konzentrierte Essigsäure (Eisessig):

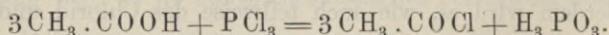


Aus dieser kann durch weitere Einwirkung von Chlor die Dichloressigsäure, $\text{CHCl}_2.\text{COOH}$, bzw. die Trichloressigsäure, $\text{CCl}_3.\text{COOH}$, entstehen, welche letztere auch durch Oxidation des Chlorals erhalten wird:

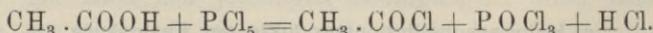


Die Mono- und Trichloressigsäure bilden leicht schmelzbare, kristallinische Massen, während die Dichloressigsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Den gechlorten Essigsäuren entsprechen auch bromierte und jodierte Essigsäuren. Die Monobromessigsäure kann auch durch direkte Einwirkung von Brom auf Essigsäure erhalten werden; zur Darstellung der Monojodessigsäure läßt man Kaliumjodid auf die Monochloressigsäure einwirken.

Das **Essigsäurechlorid** oder Azetylchlorid, $\text{CH}_3.\text{COCl}$ kann nicht durch Einwirkung von Chlor, sondern von Chlorverbindungen auf Essigsäure und deren Salze erhalten werden. So entsteht es z. B. bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Essigsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade:



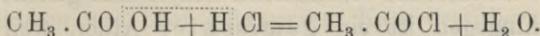
Statt des Phosphortrichlorids kann auch das Pentachlorid genommen werden, wobei sich das Phosphoroxychlorid als Nebenprodukt bildet, das durch fraktionierte Destillation¹⁾ vom Azetylchlorid getrennt werden kann:



¹⁾ Darunter versteht man jene Destillation, bei der man die bei verschiedenen Temperaturen siedenden Partien getrennt auffängt.

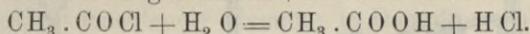
Auch bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Alkalisalze der Säuren entsteht als erstes Reaktionsprodukt das Säurechlorid.

Man kann das Essigsäurechlorid auch noch durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Essigsäure bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, welches das entstandene Wasser bindet, erhalten:



Diese vier erwähnten Reaktionen gelten allgemein für die Darstellung von Säurechloriden.

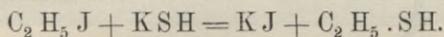
Eigenschaften. Das Äthylchlorid ist eine farblose, stechend riechende und bei 55° C. siedende Flüssigkeit, die an der Luft, weil sie aus ihr Feuchtigkeit anzieht und sich dadurch nach und nach in Essigsäure und Salzsäuregas umsetzt, schwach raucht:



d. Verbindungen, die sich aus den besprochenen Halogensubstitutionsprodukten ableiten lassen.

a. Abkömmlinge der Äthylhalogenverbindungen.

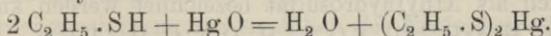
Unterwirft man ein Gemenge von Äthyljodid und Kaliumhydrosulfid der Destillation, so wird das Jod durch die Hydrosulfylgruppe vertreten und wir erhalten einen Stoff, der sich vom Äthylalkohol dadurch ableiten läßt, daß an die Stelle des Sauerstoffatoms ein Schwefelatom getreten ist:



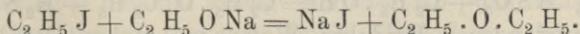
Dieser Stoff, **Äthylmerkaptan**¹⁾ oder Thioalkohol genannt, ist eine farblose, höchst unangenehm riechende, bei 36° C. siedende Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich, hingegen mit Alkohol und Äther mischbar ist und durch rauchende Salpetersäure zu Äthylsulfonsäure, $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$, oxydiert wird.

(Vergleiche die Äthylsulfonsäure mit der schwefligen Säure!)

Aus dem Äthylmerkaptan entstehen die Äthylmerkaptide durch Substitution des Hydrosulfylwasserstoffs durch Metalle, z. B. das Quecksilbermerkaptid bei der Einwirkung von Äthylmerkaptan auf Quecksilberoxyd:

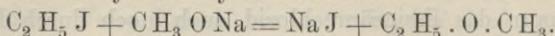


Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat entsteht das Äthyl oxyd oder der **Äthyläther**, auch schlechtweg Äther genannt:



¹⁾ Von *Mercurio aptum* = dem Quecksilber angefügt.

Verwendet man statt des Natriumäthylats das Natriummethylat, so entsteht der Äthylmethyläther:



Der Äthyläther ist ein einfacher Äther, d. h. die durch das Sauerstoffatom miteinander verbundenen Alkyle sind gleich; der Äthylmethyläther hingegen ist ein gemischter Äther, weil die durch das Sauerstoffatom miteinander verbundenen Alkyle ungleich sind.

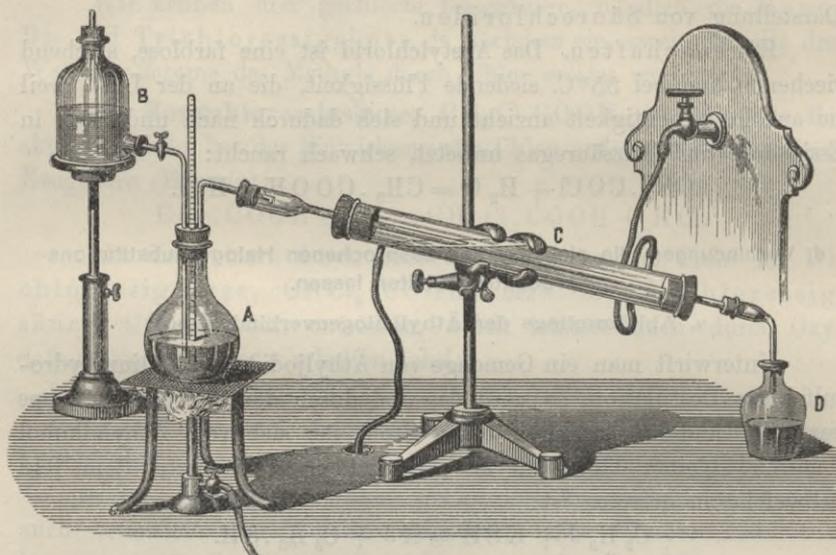
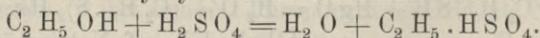
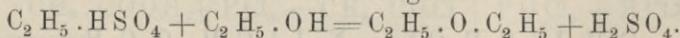


Fig. 8.

Der Äthyläther wird fabrikmäßig aus Äthylalkohol durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure gewonnen, wozu der in Fig. 8 abgebildete Apparat dient. In dem Kolben A wird ein Gemenge von 5 Teilen 80—90 procentigen Alkohol und 9 Teilen Schwefelsäure bis auf 140°C . erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, läßt man aus dem Gefäße B fortwährend so viel Alkohol zufließen, daß die Temperatur nicht viel unter 140°C ., höchstens bis auf 135° sinkt. In dem Gefäße A entsteht zunächst Wasser und Äthylschwefelsäure, die auch als Äthylhydrosulfat bezeichnet werden kann:



Die Äthylschwefelsäure wird dann durch den zufließenden Alkohol in Äther und Schwefelsäure zerlegt:



Die entstandenen Produkte, Wasser und Äther, destillieren bei dieser Temperatur fortwährend ab und werden im Kühlapparate C kon-

densiert und im Gefäße D aufgefangen, während die im Kolben A zurückbleibende Schwefelsäure neuerdings mit dem zufließenden Alkohol in obige Reaktion eintritt.

Der erhaltene Äther wird zunächst mit Sodalösung geschüttelt, um die allenfalls vorhandene schweflige Säure zu binden, dann vom Wasser abgehoben und über gebranntem Kalk destilliert.

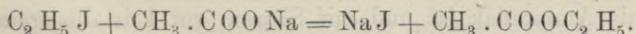
Eigenschaften. Der reine Äther ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, besitzt bei 0° C. das spez. Gewicht 0.736 g, siedet bei 35° C. und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erzeugung einer bedeutenden Temperaturerniedrigung; bei -129° C. erstarrt er zu einer kristallinischen Masse. Er ist äußerst leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme; in Dampfform aber und mit Luft gemengt, verbrennt er angezündet mit heftiger Explosion. Ein-geatmet bewirkt der Dampf ähnlich dem Chloroform Gefühl- und Bewußtlosigkeit. Er ist mit Alkohol mischbar, löst sich in 10 Teilen Wasser auf und löst seinerseits $\frac{1}{36}$ seines Volumens Wasser. (Ein Gemisch von 1 Teil Äther und 3 Teilen Alkohol bildet die bekannten Hoffmannschen Tropfen). Der Äther ist ein gutes Lösungsmittel für Brom, Jod und ganz besonders für die meisten Kohlenstoffverbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Fette, Harze, ätherische Öle u. dgl., weshalb er in der Chemie und Pharmazie häufig verwendet wird.

Im vorausgehenden haben wir zwei wichtige Bildungsweisen der Äther kennen gelernt. Sie entstehen:

1. durch Einwirkung der Halogenverbindung eines Alkoholradikals auf ein Alkoholat und

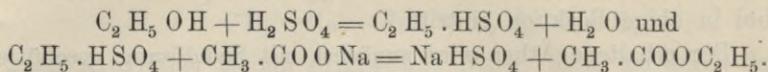
2. durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Alkohole bei höherer Temperatur, wobei als Zwischenprodukt die betreffende Ätherschwefelsäure, in unserm Falle die Äthylschwefelsäure entsteht.

Durch Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumazetat entsteht ein sogenannter zusammengesetzter Äther, der **Essigsäureäthylester**:



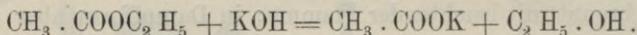
Die Bildung des Essigsäureäthylesters kann durch einen Eprovettenversuch auch dadurch gezeigt werden, daß man Natriumazetat mit einem Gemenge von gleichen Teilen Alkohol und Schwefelsäure übergießt, durch Umschütteln mischt und erwärmt.

Hiebei bildet sich zuerst die bereits bekannte Äthylschwefelsäure, die dann auf das Natriumacetat einwirkt:



Eigenschaften. Der Essigsäureäthylester, der unter dem Namen „Essigäther“ seit langer Zeit bekannt ist und in der Medizin, Parfümerie sowie als Zusatz zu Fruchtsäften, Weinessig und Spirituosen Verwendung findet, ist eine farblose und erfrischend riechende Flüssigkeit, die bei 75° C. siedet.

Durch Einwirkung von Säuren oder Laugen bei höherer Temperatur wird er unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Alkohol zerlegt, welche Zerlegung als Verseifung des Esters bezeichnet wird:



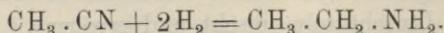
Der Essigsäureäthylester bietet uns das erste Beispiel eines zusammengesetzten Äthers oder eines Esters (sich Seite 47, Absch. 4!) und die zwei angeführten Bildungsweisen gelten auch für andere Ester; wir erhalten sie daher:

1. durch Einwirkung einer Halogenverbindung eines Alkoholradikals auf das Salz einer Säure und
2. durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und einem Alkohol auf das Salz einer organischen Säure; dieser Prozeß kann auch als die Einwirkung der betreffenden Ätherschwefelsäure auf ein Salz einer organischen Säure angesehen werden.

Durch Einwirkung des Äthyljodids auf Ammoniak bei höherer Temperatur und Zersetzung der Additionsprodukte durch Laugen, beziehungsweise durch feuchtes Silberoxyd, kann man in gleicher Weise, wie dies beim Methyljodid besprochen wurde, die entsprechenden Äthylaminbasen, beziehungsweise das Tetraäthylammoniumhydroxyd erhalten.

Das **Äthylamin**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, ist eine farblose, leicht bewegliche und bei 18·7° C. siedende Flüssigkeit, die stark ammoniakalisch riecht, stärker als Ammoniak ist und mit Säuren gut kristallisierende Salze bildet. Angezündet brennt es mit gelber Flamme.

Das Äthylamin entsteht auch durch Einwirkung von nasentem Wasserstoff auf Methylcyanid:

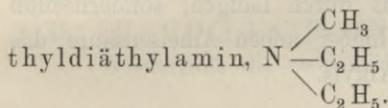


Das **Diäthylamin**, $(C_2H_5)_2NH$, ist eine bei $56^\circ C$. siedende, das **Triäthylamin**, $(C_2H_5)_3N$, eine bei $96^\circ C$. siedende ammoniakalische Flüssigkeit. Beide sind in ihren Wirkungen schwächer als Ammoniak.

Das **Tetraäthylammoniumjodid**, $(C_2H_5)_4N \cdot J$, ist eine weiße Kristallmasse.

Das **Tetraäthylammoniumhydroxyd**, $(C_2H_5)_4N \cdot OH$, kristallisiert in feinen, leicht zerfließlichen Nadeln.

Statt eines und desselben Alkoholradikals können auch verschiedene Alkoholradikale den Wasserstoff des Ammoniaks substituieren und wir erhalten dann gemischte Amine, z. B. Me-

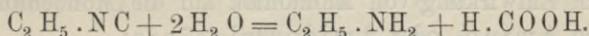


(Wie könnte man es darstellen?)

Aus dem Äthyljodid kann auch das **Äthyleyanid** und **Äthylisocyanid** in ähnlicher Weise dargestellt werden, wie dies bezüglich der entsprechenden Methylcyanide beim Methan erwähnt wurde.

Das Äthyleyanid ist eine angenehm riechende und bei $98^\circ C$. siedende Flüssigkeit, die beim Verseifen am Rückflußkühler die Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$, liefert und daher auch Propionitril genannt wird.

Das Äthylisocyanid ist eine ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei $79^\circ C$. siedet und beim Verseifen mittels verdünnter Säuren in Ameisensäure und Äthylamin zerfällt:



Da die bis jetzt besprochenen Darstellungsweisen und Eigenschaften der Amine und Cyanide der Alkyle ziemlich allgemeine Gültigkeit besitzen, sollen sie kurz zusammengefaßt werden.

Die Amine erhält man:

1. durch Erhitzen der Halogenverbindungen der Alkyle mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bis auf $100^\circ C$. und nachherige Zerlegung des Additionsproduktes mittels Laugen;
2. durch Einwirkung von nasentem Wasserstoff auf die normalen Cyanide der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkyle und
3. durch Verseifen der Isocyanide der Alkyle mittels verdünnter Säuren, wobei stets Ameisensäure als Nebenprodukt auftritt.

Die normalen Cyanide der Alkyle erhält man durch Einwirkung der Halogenverbindungen der Alkyle auf Kaliumcyanid, oder dadurch, daß man den Ammoniumsalzen der um ein Kohlenstoffatom ärmeren einbasischen Säuren die Elemente des Wassers entzieht, während die Isocyanide durch Einwirkung der genannten Halogenverbindungen auf Silbercyanid entstehen.

Die normalen Cyanide oder Säurenitrile benutzt man einerseits zur Darstellung der Säuren, indem man sie mittels verdünnter Säuren oder Laugen verseift, sowie andererseits durch Anlagerung von Wasserstoffatomen bei der Einwirkung von naszentem Wasserstoff zur Darstellung von Aminen.

Die Isocyanide lassen sich nicht durch Laugen, sondern bloß durch Säuren verseifen und liefern hiebei neben Ameisensäure das Amin des im Isocyanid enthaltenen Alkyls.

β. Abkömmlinge der Halogenessigsäuren.

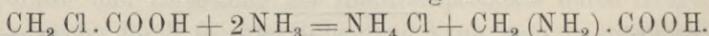
In den monohalogenisierten Essigsäuren gelingt es leicht, das Halogenelement durch andere Radikale zu ersetzen, wodurch andere Substitutionsprodukte der Essigsäure erhalten werden.

So kann z. B. das Chloratom der Monochloressigsäure durch die Hydroxylgruppe vertreten werden, wenn man feuchtes Silberoxyd auf die Monochloressigsäure einwirken läßt:



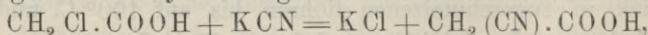
Die dadurch entstandene Säure, Oxyessigsäure genannt, ist der erste Repräsentant einer zweiwertigen, einbasischen Säure.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Monochloressigsäure entsteht die Amino- oder Amidoessigsäure:

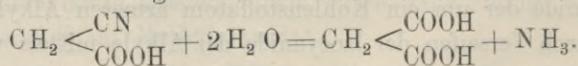


Sie ist der erste Repräsentant der Aminosäuren (auch Amidosäuren genannt), in denen ein Wasserstoffatom im Alkyl durch die Amino- oder Amidogruppe $-\text{NH}_2$ vertreten ist.

Endlich kann durch Einwirkung von Cyankalium auf die Monochloressigsäure die Cyanessigsäure erhalten werden:



die durch Verseifung mittels Laugen oder verdünnter Säuren die zwei-basische und zweiwertige Malonsäure liefert:



Die hier erwähnten drei Reaktionen gelten für alle monohalogenisierten Säuren ziemlich allgemein und besonders dann, wenn das Halogenatom, wie dies hier der Fall ist, an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das direkt mit der Karboxylgruppe in Verbindung steht.

γ. Abkömmlinge des Azetylchlorids.

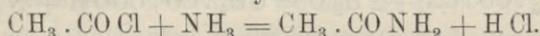
In ganz analoger Weise wie das Chloratom der Monochlor-essigsäure läßt sich auch das Chloratom des Azetylchlorids durch andere Radikale ersetzen.

Zunächst kann man durch Einwirkung eines Alkoholats auf das Essigsäurechlorid den entsprechenden Ester der Essigsäure darstellen, z. B.: $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CO}$.

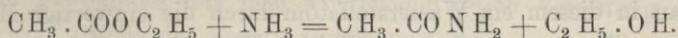
(Wiederhole die zwei anderen Darstellungsweisen der Ester!)

Die Ester lassen sich daher entweder als Substitutionsprodukte der Säure, in welcher der basische Wasserstoff durch ein Alkyl ersetzt ist, oder als ein Substitutionsprodukt des Alkohols auffassen, in dem an Stelle des Hydroxylwasserstoffs ein Säureradikal getreten ist.

Zweitens ergibt sich eine bequeme Darstellung des Essigsäureamids, indem man auf das Azetylchlorid Ammoniak einwirken läßt:

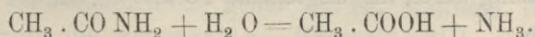


Das Azetamid, das wir beim Erhitzen von Ammoniumazetat erhalten haben, kann man auch darstellen, indem man auf Essigsäureäthyläther Ammoniak einwirken läßt:



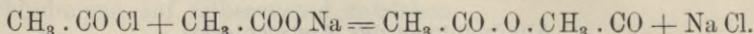
Diese drei erwähnten Darstellungsmethoden, nämlich 1. Erhitzen des Ammoniumsalzes, 2. Einwirkung von Ammoniak auf den Ester und 3. Einwirkung von Ammoniak auf das Säurechlorid, gelten allgemein für die Darstellung der Monamide.

Eigenschaften. Das Azetamid ist eine farblose, eigentümlich riechende, in Nadeln kristallisierende Substanz, die bei 82° C. schmilzt und bei 222° C. siedet. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und setzt sich bei der Einwirkung von Säuren und Basen nach erfolgter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak um:

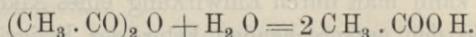


Seine Umwandlung in Methylcyanid durch Erhitzen bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd sieh Seite 37!

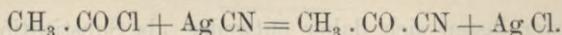
Als drittes Reaktionsprodukt aus dem Azetylchlorid erhält man das **Essigsäureanhydrid** oder Azetyloxyd, wenn man ein Gemenge von Azetylchlorid und Natriumazetat destilliert:



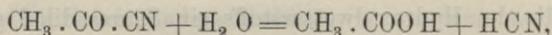
Das Essigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, die der Essigsäure ähnlich riecht und bei 137° C. siedet. In Wasser gegossen, sinkt es unter und verbindet sich erst allmählich mit diesem zu Essigsäure:



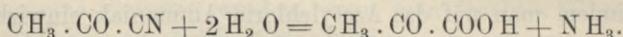
Als viertes Reaktionsprodukt des Azetylchlorids ist das Azetylcyanid zu erwähnen, das beim Erhitzen von Azetylchlorid mit Silbercyanid entsteht:



Das Azetylcyanid ist eine bei 93° C. siedende Flüssigkeit, die durch Wasser und Alkalien in Essigsäure und Blausäure:



durch konzentrierte Salzsäure hingegen in eine Ketonsäure, die Brenztraubensäure, verwandelt wird:



Homologe Reihen.

Wir haben gehört, daß sich das Äthan so vom Methan ableitet, daß man in diesem ein Wasserstoffatom durch die einwertige Methylgruppe —CH₃ ersetzt. In ganz gleicher Weise leitet sich der Äthylalkohol vom Methylalkohol, der Azetaldehyd vom Formaldehyd, die Essigsäure von der Ameisensäure, das Äthylchlorid vom Methylchlorid und das Äthylamin vom Methylamin ab. Zwei Verbindungen, von denen die eine aus der andern durch Substitution von Wasserstoffatomen durch ebensoviele Methylgruppen entsteht, bezeichnet man als homolog; sie zeigen, wie wir gesehen haben, ähnliches chemisches Verhalten und lassen sich durch analoge Reaktionen darstellen. Mit anderen homologen Verbindungen lassen sie sich in Reihen anordnen, die wir homologe Reihen nennen, so z. B. die homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe, deren Anfangsglied das Methan ist und deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel C_n H_{2n+2} ausgedrückt werden kann.

Zwei einander benachbarte Glieder einer homologen Reihe müssen daher stets eine Zusammensetzungs-differenz von CH_2 haben, da statt eines Wasserstoffatoms die Methylgruppe (CH_3 weniger H gibt CH_2) eingetreten ist.

III. Propan und seine Substitutionsprodukte.

Durch Substitution eines Wasserstoffatoms im Äthan durch Methyl erhält man das Propan oder den Propylwasserstoff $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, der auch im Rohpetroleum vorkommt. Es ist ein Gas, das mit leuchtender Flamme brennt und unter -17°C . flüssig ist.

Je nachdem im Propan ein Wasserstoffatom in einer Methyl- oder in der Methylengruppe durch ein einwertiges Radikal substituiert wird, gibt es von den verschiedenen Substitutionsprodukten zwei isomere Modifikationen; die ersten heißt man die primären oder normalen, die zweiten die sekundären oder Isopropylverbindungen.

Hydroxylderivate und deren Oxydationsprodukte.

Der normale **Propylalkohol**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, Äthylkarbinol, bildet sich in geringer Menge bei der geistigen Gärung. Er findet sich daher im Rohspiritus und kann aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie der Äthylalkohol, siedet bei 98°C . und gibt bei der Oxydation den Propionaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, beziehungsweise die Propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, eine bei 141°C . siedende Flüssigkeit, die gewöhnlich aus dem Äthylcyanid durch Verseifung dargestellt wird. (Stelle die Reaktionsgleichung auf!)

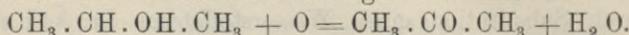
Der **Isopropylalkohol**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, Dimethylkarbinol, wird am zweckmäßigsten aus dem später zu erwähnenden Isopropyljodid dargestellt.

Er gleicht in seinem Aussehen und Geruche dem normalen Propylalkohol, siedet aber schon bei 83°C .

Der Isopropylalkohol wird allgemein auch sekundärer Propylalkohol genannt. Der Grund liegt in der verschiedenen Konstitution und in den verschiedenen Oxydationsprodukten.

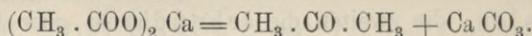
Im sekundären Propylalkohol kommt wie in allen übrigen sekundären Alkoholen die zweiwertige Gruppe —CH.OH vor, die an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, während für die primären Alkohole die einwertige Gruppe $\text{—CH}_2 \cdot \text{OH}$ charakte-

ristisch ist, die immer nur an ein Kohlenstoffatom gebunden sein kann. Bei der Oxydation des sekundären Propylalkohols sowie der übrigen sekundären Alkohole tritt aus der zweiwertigen Gruppe —CH.OH ein Molekül Wasserstoff aus und es entsteht die zweiwertige Gruppe —CO , Keton- oder Karbonylgruppe genannt, die wieder an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist:



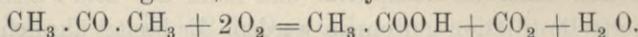
Dieses Oxydationsprodukt nennt man Azeton oder auch **Dimethylketon**, wie man überhaupt die entsprechenden Oxydationsprodukte der sekundären Alkohole allgemein Ketone nennt.

Das Azeton bildet sich auch bei der trockenen Destillation von Zucker, Gummi, Zellulose u. s. w. und ist daher auch im rohen Holzgeist enthalten. Man stellt es gewöhnlich durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk dar:

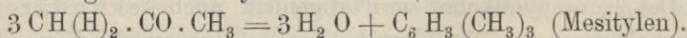


Es ist eine bei 56°C . siedende Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem und erfrischendem Geruch, die mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar ist.

Durch Oxydationsmittel werden aus dem Azeton Essigsäure und Ameisensäure, beziehungsweise wegen der leichten Oxydierbarkeit der letztgenannten Essigsäure, Kohlendioxyd und Wasser erhalten:



Das Azeton kann durch naszenten Wasserstoff zu sekundärem Propylalkohol reduziert werden; durch Phosphorpentachlorid entsteht das Azetondichlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$, das durch Wasser wieder in Azeton zurückverwandelt wird; durch direkte Einwirkung von Chlorgas entstehen gechlorte Azetone, unter denen das symmetrische Dichlorazeton, $\text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, wegen der Synthese der Zitronensäure erwähnenswert ist. Analog den Aldehyden kann sich das Azeton mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle und mit Blausäure direkt vereinigen, während mit Ammoniak keine einfache Addition eintritt. Durch Säuren und Alkalien wird das Azeton unter Wasser Austritt analog dem Aldehyd kondensiert, z. B.



Diese dem Azeton zukommenden Eigenschaften sind für alle Ketone charakteristisch; die Eigenschaft, sich direkt mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle und mit Blausäure vereinigen zu können, benutzt man zur Abscheidung und Reinigung der Ketone, beziehungsweise zur Bildung kohlenstoffreicherer Oxyssäuren.

Die Ketone und Aldehyde haben demnach folgende Eigenschaften gemeinsam:

1. Beide sind Oxydationsprodukte der Alkohole und zwar entstehen die Aldehyde aus den primären, die Ketone aus den sekundären Alkoholen.

2. Lassen sich sowohl Aldehyde als Ketone durch naszenten Wasserstoff zu den betreffenden Alkoholen reduzieren.

3. Vereinigen sich sowohl Aldehyde als Ketone direkt mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle und mit Blausäure.

4. Besitzen beide die Neigung, bei der Einwirkung verdünnter Säuren sich zu kondensieren.

5. Entstehen beide durch Destillation der Salze organischer Säuren jedoch Aldehyde nur dann, wenn eines der beiden Salze ein Ameisensaures Salz ist.

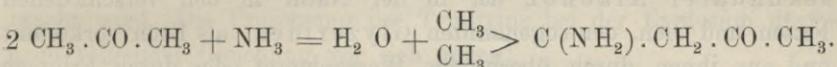
Außer diesem zum Schlusse erwähnten Unterschiede wären dann noch folgende hervorzuheben:

1. Enthalten die Aldehyde die einwertige Gruppe $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$,

die Ketone aber die an zwei Alkoholradikale gebundene zweiwertige Gruppe $=\text{CO}$.

2. Besitzen die Aldehyde die Eigenschaft, sich zu polymerisieren, die Ketone nicht.

3. Können sich die Aldehyde direkt mit Ammoniak zu den Aldehydammoniaken vereinigen, die Ketone hingegen nur unter Wasseraustritt zu den Azetonaminen, z. B.



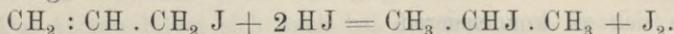
4. Geben die Aldehyde durch Oxydation die Säure mit gleich viel Kohlenstoffatomen, während die Ketone in Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen zerfallen.

Halogensubstitutionsprodukte.

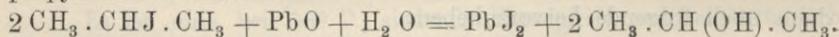
Entsprechend den zwei Propylalkoholen gibt es auch primäre und sekundäre Propylhalogenverbindungen; die primären haben die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{X}$, wobei X das Halogenelement bedeutet, und sie entstehen aus dem primären Propylalkohol durch Einwirkung der betreffenden Halogenwasserstoffsäure, bezw. der betreffenden Phosphorhalogenverbindung. Aus ihnen können in analoger Weise

wie aus den Methyl- und Äthylhalogenverbindungen die anderen Monosubstitutionsprodukte des Propan dargestellt werden.

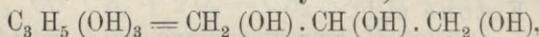
Die sekundären oder Iso-Propylhalogenverbindungen haben die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHX} \cdot \text{CH}_3$. Das wichtigste unter ihnen, das Isopropyljodid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$, erhält man durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, Wasser, Phosphor und Jod. Der hierbei sich bildende Jodwasserstoff führt das Glycerin zuerst in Allyljodid über: $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH})_3 + 3 \text{HJ} = 3 \text{H}_2 \text{O} + \text{J}_2 + \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{J}$, das durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff in Isopropyljodid umgewandelt wird:



Beim Kochen eines Gemenges von Isopropyljodid, Wasser und Bleioxyd am Rückflußkühler gelingt es, das Jodatome gegen eine Hydroxylgruppe auszutauschen, wodurch der oben erwähnte sekundäre Isopropylalkohol entsteht:



Vom Propan existiert noch ein sehr wichtiger Abkömmling, der aus ihm dadurch entsteht, daß man drei Wasserstoffatome, von denen jedes an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, durch eine Hydroxylgruppe ersetzt; es ist dies das **Glycerin**,



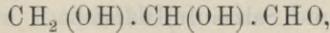
auch Ölsüß genannt.

Das Glycerin ist ein dreiwertiger und zwar ein diprimärsekundärer Alkohol, der in der Natur in den verschiedenen Fetten und Ölen, den sogenannten Glyzeriden, als Ester vorkommt und aus ihnen durch überhitzten Wasserdampf oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser gewonnen wird. In ganz geringer Menge bildet es sich bei der geistigen Gärung des Zuckers (zirka 4% des vergorenen Zuckers).

Das Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit vom spez. Gew. 1.27 g, die sehr hygroskopisch ist und sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse mischt, in Äther aber unlöslich ist. Bei 0° C. erstarrt es langsam zu kandiszuckerartigen Kristallen, die bei + 17° C. schmelzen. Im reinen Zustande kann man es bei 290° C. unzersetzt destillieren; die geringste Verunreinigung verursacht hingegen schon bei zirka 275° C. eine Zersetzung. Im luftverdünnten Raume kann auch das verunreinigte Glycerin unzersetzt destilliert werden.

Man verwendet es bei der Erzeugung von Likören, Fruchtkonserven, zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen und äußerlich zur Hautpflege, insbesondere aber zur Bereitung von Sprengöl, das als Nitroglyzerin bekannt ist.

Durch Oxydation des Glycerins mittels nicht zu kräftig wirkender Oxydationsmittel erhält man neben Glycerinaldehyd,

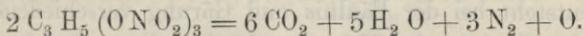


hauptsächlich Dioxyazeton, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure aber die Glycerinsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, auch Dioxypropionsäure genannt.

Diese ist eine einbasische, dreiwertige Säure, besitzt Sirupkonsistenz und liefert mit Metallen kristallisierbare Salze.

Verwendet man hingegen ein kaltes Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, in welches man unter fortwährendem Umrühren und Abkühlen das Glycerin langsam einträgt, so entsteht ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl, der **Salpetersäureglyzerinester** oder das Trinitrin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$, das fälschlich als Nitroglyzerin bezeichnet wird.

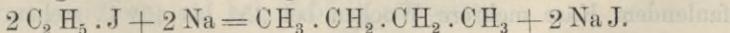
Das Trinitrin besitzt einen süßlichen, brennend gewürzhaften Geschmack, ist giftig und erstarrt bei $+8^\circ\text{C}$. In einer dünnen Schicht flach ausgegossen, verbrennt es ohne Explosion, explodiert aber durch Schlag oder Stoß wie beim raschen Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. Mit Infusorienerde (Kieselgur) vermischt, heißt es Dynamit; dieses dient als Sprengmittel, das gegen Stoß und Schlag unempfindlich ist, aber durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird. Die Umsetzung des Trinitrins bei der Explosion dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Die **Glycerinschwefelsäure**, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{O}(\text{SO}_3\text{H})$, bildet sich beim Verseifen der Fette durch Schwefelsäure.

IV. Butan und seine Substitutionsprodukte.

Im Propan ist die Vertretung eines Wasserstoffatoms durch Methyl nach zwei Gesichtspunkten möglich. Wird ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe durch eine solche substituiert, so entsteht das normale Butan, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, das im Rohpetroleum enthalten ist und synthetisch aus dem Äthyljodid durch Natriumamalgam oder Zink dargestellt werden kann:



Es ist ein Gas, das schon durch Abkühlung bis auf $+1^{\circ}$ C. flüssig wird.

Ersetzt man aber ein Wasserstoffatom der Methylengruppe des Propane durch Methyl, so erhält man das Isobutan oder Trimethylmethan, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, das man gewöhnlich aus dem Isobutyljodid durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure) darstellt.

Das Isobutan ist auch ein Gas, das aber erst bei -17° C. flüssig wird.

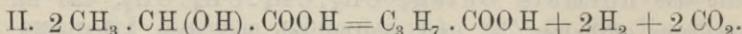
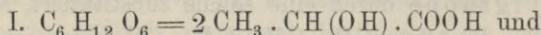
Hydroxylderivate der Butane und deren Oxydationsprodukte.

Vom normalen Butan gibt es analog wie beim Propan zwei einwertige Alkohole, nämlich den normalen und den sekundären Butylalkohol.

Der normale **Butylalkohol**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, auch Propylkarbinol genannt, ist im Weinfuselöle, dem Nebenprodukte der Weingärung, enthalten. Er siedet bei 116° C., ist mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnis mischbar und besitzt einen zum Husten reizenden Geruch. Bei der Oxydation gibt er Normal-Buttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die normale oder **Gärungsbuttersäure** findet sich im freien Zustande im Schweiß, in der Muskelflüssigkeit, im Sauerkraut, in den sauren Gurken u. s. w.; als Glycerinester, $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{O} \cdot \text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{CO})_3$, Tributyrin genannt, kommt sie in der Butter sowie als Ester höherer Alkohole in den Ölen der Früchte mancher Doldengewächse vor.

Sie entsteht bei der Fäulnis und Gärung verschiedener Körper, z. B. bei der Fäulnis des Käses, und wird allgemein durch die sogenannte Buttersäuregärung des Milchzuckers bei Gegenwart von Spaltpilzen und Kalziumkarbonat oder Zinkoxyd dargestellt. Zunächst entsteht aus dem Zucker das Kalzium- oder Zinksalz der α -Oxypropionsäure oder Gärungsmilchsäure, das dann durch Einwirkung der Buttersäurebakterien unter Wasserstoff- und Kohlendioxydentwicklung in das betreffende Salz der Buttersäure übergeht:



Zu dem Zwecke läßt man eine Zuckerlösung mit Kreide und faulendem Käse mehrere Wochen bei 35° bis 45° C. stehen.

Sie ist eine dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart einer Spur Ammoniak schweißartigem Geruch, die bei 163° C. siedet.

Ihr Äthyläther, $C_3H_7 \cdot COO C_2H_5$, auch Ananasäther genannt, dient zur Bereitung von Fruchtesenzen und Rum.

(Darstellung aus Alkohol, Buttersäure und Schwefelsäure).

Der **sekundäre Butylalkohol** oder das Äthylmethylkarbinol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, ist eine angenehm riechende, bei 98° C. siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation das Methyläthylketon, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, liefert, das bei weiterer Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure zerfällt.

Vom Isobutan existieren auch zwei einfache Hydroxylsubstitutionsprodukte, nämlich der primäre Isobutylalkohol und der tertiäre Butylalkohol.

Der **Isobutylalkohol**, auch Gärungsbutylalkohol oder Isopropylkarbinol genannt, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CH \end{matrix} \cdot CH_2OH$, findet sich besonders im Kartoffelfuselöl und wird daraus durch fraktionierte Destillation gewonnen. Er bildet eine farblose, teils nach Fusel, teils nach Alkohol riechende Flüssigkeit, die bei 108° C. siedet, in Wasser nur wenig löslich ist und bei der Oxydation zuerst Isobutylaldehyd, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CH \end{matrix} \cdot CHO$, und dann Isobuttersäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CH \end{matrix} \cdot COOH$, gibt.

Die Isobuttersäure ist im freien Zustande im Johannisbrot und im Wurzelstock des Wohlverleih, der Arnica montana, sowie als Ester im römischen Kamillenöl enthalten. Synthetisch entsteht sie durch Verseifung des Isopropyleyanids, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 > CH \end{matrix} \cdot CN$, oder durch Oxydation des Isobutylalkohols. Sie bildet eine etwas weniger unangenehm riechende Flüssigkeit als die Gärungsbuttersäure und siedet bereits bei 154° C.

Der **tertiäre Butylalkohol** oder das Trimethylkarbinol $(CH_3)_3 \cdot COH$, das in geringer Menge im Fuselöl vorkommt, leitet sich vom Isobutan durch Substitution des Methenylwasserstoffs durch die Hydroxylgruppe ab. Bei der Oxydation liefert er hauptsächlich Azeton, Essigsäure und Kohlendioxyd, d. h. Produkte mit weniger Kohlenstoffatomen.

Er bildet rhombische Tafeln oder Prismen, die geistig und kampferartig riechen und bei 25.5° C. schmelzen.

Die tertiären Alkohole enthalten die dreiwertige Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$, die an drei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist. Bei der Oxydation entstehen kohlenstoffärmere Verbindungen.

Wir haben bis jetzt drei Arten von einwertigen Alkoholen kennen gelernt, von denen die primären die einwertige Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, die sekundären die zweiwertige Gruppe $=\text{CH} \cdot \text{OH}$ und die tertiären die dreiwertige Gruppe $\equiv \text{C} \cdot \text{OH}$ enthalten.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zunächst Aldehyde und dann die entsprechenden Säuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen;

die sekundären geben bei der Oxydation keine Aldehyde, sondern die Ketone und liefern bei weiterer Oxydation Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen;

die tertiären endlich geben bei der Oxydation weder die entsprechenden Aldehyde noch Ketone mit gleich viel Kohlenstoffatomen, sondern sie verwandeln sich hierbei in Verbindungen, meist Säuren und Ketone, mit weniger Kohlenstoffatomen.

Nur wenige und zwar einige primäre Alkohole, z. B. der Methyl-Äthyl-, Butylalkohol (sowie noch einige mit mehr Kohlenstoffatomen) sind in der Natur, an organische Säuren gebunden, als Ester beobachtet worden; einige bilden sich bei der geistigen Gärung des Zuckers als Hauptprodukt (Äthylalkohol) oder in geringer Menge als Nebenprodukt (Fuselöl).

Die meisten müssen auf synthetischem Wege dargestellt werden und da ergeben sich aus dem bis jetzt Gehörten folgende Bildungsweisen der Alkohole:

1. Verseifung der Ester durch Kochen mit Alkalien oder Säuren.
2. Erwärmen der Halogenverbindungen der Alkoholradikale, besonders der Jodide, mit überschüssigem Wasser bis auf 100°C . oder Digerieren derselben mit feuchtem Silberoxyd, das wie ein Hydroxyd wirkt, oder endlich Kochen der Halogenverbindungen mit Bleioxyd und Wasser.
3. Reduktion der Aldehyde, beziehungsweise Ketone, durch naszierenden Wasserstoff.

Aus den Alkoholen lassen sich leicht die Halogenverbindungen der Alkoholradikale darstellen und zwar haben wir im vorausgehenden folgende Bildungsweisen kennen gelernt:

1. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure oder Chlorzink.

2. Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors, wie PCl_3 , PCl_5 und POCl_3 , beziehungsweise der Brom- oder Jodverbindungen des Phosphors. Diese Verbindungen müssen aber zu diesem Zwecke nicht eigens dargestellt werden; es genügt, wenn man Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart von Alkohol langsam zusammenzutreten läßt.

Die Chloride und Bromide der Alkoholradikale entstehen, wie schon beim Methan und Äthan hervorgehoben wurde, auch durch direkte Substitution des Wasserstoffs in den Kohlenwasserstoffen und zwar theils im zerstreuten Tageslichte, theils unter Einwirkung des Sonnenlichts. Bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Jod wirkt nicht so leicht direkt substituierend, weil die entstehende Jodwasserstoffsäure unter Ausscheidung von Jod wieder rückwärts substituieren würde; um dies zu verhindern, muß man Jodsäure oder Quecksilberoxyd zusetzen, die den Jodwasserstoff entfernen.

V. Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt und deren Substitutionsprodukte.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier Kohlenstoffatomen können immer in mehreren isomeren Modifikationen bestehen; infolge dessen läßt sich von ihnen eine sehr große Zahl von Substitutionsprodukten darstellen. Während die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bis zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen gasförmig sind, sind die höheren bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und jene von etwa $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (Schm. P. + 18° C.) an fest. Der Siedepunkt, beziehungsweise Schmelzpunkt steigt mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt.

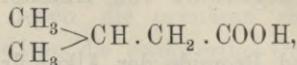
Vom Kohlenwasserstoff Pentan, C_5H_{12} , der bereits in drei isomeren Modifikationen besteht, dürften der gewöhnliche Amylalkohol oder Gärungsamylalkohol und dessen Oxydationsprodukte die wichtigsten Abkömmlinge sein.

Der **Gärungsamylalkohol**, $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix} > \text{C H} \cdot \text{C H}_2 \cdot \text{C H}_2 \text{O H}$, auch

Isobutylkarbinol genannt, findet sich in der Natur im römischen Kamillenöl und bildet den Hauptbestandteil des Fuselöls, das bei der Rektifikation des Rohspiritus durch Destillation von diesem getrennt wird. Er ist eine widerlich riechende, zum Husten reizende Flüssigkeit, die bei 131° C. siedet und einen brennenden Geschmack

besitzt; er ist giftig und veranlaßt die schwere Nachwirkung des Branntweinrausches.

Durch Oxydationsmittel liefert er den gewöhnlichen Valeraldehyd, eine bei 92° C. siedende und erstickend riechende Flüssigkeit, und die gewöhnliche Valeriansäure oder **Isovaleriansäure**,



die auch durch Verseifung des Isobutylycyanids, $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, entsteht. Sie findet sich in freiem Zustande im Wurzelstock des gemeinen Baldrian und der Erzengelewurz sowie als Ester im Delphintran, besitzt einen unangenehm stechenden, an alten Käse erinnernden Geruch, siedet bei 175° C. und findet in der Medizin Verwendung.

Von den Estern des Amylalkohols findet der Salpetrigsäureester oder das **Amylnitrit**, $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$, als Arzneimittel zur Erweiterung der Blutgefäße und Erschlaffung der kontraktile Muskeln Anwendung, während

das **Amylazetat**, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}$, in alkoholischer Lösung Birnäther genannt, sowie das

Amylvalerat oder der Äpfeläther, $\text{C}_5 \text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{CO}$, in der Konditorei und auch in der Parfumerie Verwendung finden.

Von den Kohlenwasserstoffen, die noch mehr Kohlenstoffatome enthalten, sollen bloß einige natürlich vorkommende Derivate besprochen werden.

Die **Palmitinsäure**, $\text{C}_{15} \text{H}_{31} \cdot \text{COOH}$, das Oxydationsprodukt des Cetylalkohols, $\text{C}_{15} \text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, findet sich als Palmitinsäurecetyl-ester im Walrat und als Palmitinsäureglyzerinester oder Tripalmitin, $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{O} \cdot \text{C}_{15} \text{H}_{31} \cdot \text{CO})_3$, in fast allen Fetten in wechselnden Mengen.

Man gewinnt sie am besten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf. Sie bildet weiße Nadeln, die bei 62° C. schmelzen, sich in Alkohol und Äther leicht lösen, hingenommen in Wasser unlöslich sind.

Die **Stearinsäure**, $\text{C}_{17} \text{H}_{35} \cdot \text{COOH}$, findet sich als Stearinsäureglyzerinester oder Tristearin, $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{O} \cdot \text{C}_{17} \text{H}_{35} \cdot \text{CO})_3$, zugleich mit dem Tripalmitin in den festen tierischen Fetten und kann daraus wie jene gewonnen werden. Sie bildet glänzende, in Alkohol lösliche Blättchen, die bei 69° C. schmelzen; gewöhnlich wird sie aus dem Hammeltalg oder aus der Shea-Butter dargestellt.

Die Stearinkerzen bestehen aus einem Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure, dem zur Vermeidung der kristallinischen Struktur etwas Paraffin (ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$, u. s. w.) oder Wachs beigemischt wird.

Zur Darstellung der Stearinkerzen werden die festen Fette, besonders Rinds- und Hammeltalg, mit Wasser und Kalk oder mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit hochgespanntem Wasserdampf verseift und die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Pressen von der flüssigen Ölsäure befreit.

Die **Cerotinsäure**, $C_{26}H_{53} \cdot COOH$, bildet als Cerotinsäurecerylester, $C_{26}H_{53} \cdot COO \cdot C_{27}H_{55}$, das chinesische Wachs und findet sich im freien Zustande im Bienenwachs; sie entsteht auch aus dem Cerylalkohol durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd:

$C_{26}H_{53} \cdot CH_2OH + KOH + O_2 = C_{26}H_{53} \cdot COOK + 2H_2O$,
und bildet feine Körner, die bei $78^\circ C$. schmelzen.

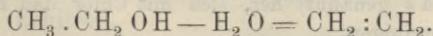
B. Verbindungen der Äthylenreihe.

Bei den bis jetzt besprochenen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und deren Abkömmlingen sahen wir, daß die einzelnen Kohlenstoffatome stets nur mit einer Wertigkeit zu einer offenen Kette miteinander verbunden sind. Diese einfache Bindung bildet geradezu ein charakteristisches Merkmal der genannten Stoffe.

Denken wir uns nun im Methan zwei Wasserstoffatome durch den zweiwertigen Rest Methylen, CH_2 , vertreten, so erhalten wir einen Stoff von der Zusammensetzung C_2H_4 , Äthylen genannt, in dem die zwei Kohlenstoffatome mit zwei Wertigkeiten aneinander gebunden sind, $CH_2:CH_2$; wir nennen diese Art der Aneinanderkettung von Kohlenstoffatomen ihre doppelte oder zweifache Bindung.

I. Äthylen und seine Abkömmlinge.

Das **Äthylen**, $CH_2:CH_2$, entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und ist daher im Leuchtgase (bis zu 5%) enthalten, dem es ganz besonders seine Leuchtkraft verleiht. Für gewöhnlich stellt man es aus dem Alkohol dar, dem man durch konzentrierte Schwefelsäure das Wasser entzieht (Versuch: Erhitzen eines Gemenges von Alkohol, Schwefelsäure und Quarzsand):



Das sich entwickelnde Gas muß durch Kalilauge geleitet werden, um es von dem bei der Darstellung entstandenen Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd zu reinigen.

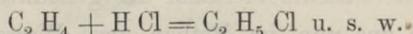
Das Äthylen ist ein farbloses, eigentümlich erstickend riechendes Gas, das mit helleuchtender Flamme brennt, in Alkohol und Wasser sehr wenig löslich ist und sich bei 0° C. durch einen Druck von 44 Atmosphären verflüssigen läßt.

Bei Gegenwart von Platinmohr vereinigt es sich mit Wasserstoff zu Äthan, wobei die doppelte Bindung in die einfache übergeht. Wegen der Eigenschaft des Äthylens, Wasserstoff direkt addieren zu können, nennen wir es einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. Es bildet das Anfangsglied einer neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen, die doppelt so viele Wasserstoffatome als Kohlenstoffatome enthalten und denen daher die allgemeine Formel $C_n H_{2n}$ zukommt. Man nennt sie allgemein die Olefine oder Ölbildner¹⁾; sie leiten sich vom Äthylen in ganz analoger Weise ab wie die Paraffine vom Methan.

Das Äthylen vereinigt sich auch direkt mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit den Halogenelementen und mit Schwefelsäure, womit es die Äthylschwefelsäure bildet.

a. Halogenderivate des Äthylens.

Durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Monohalogenderivate des Äthans:



Die durch Addition der Halogenelemente entstehenden Verbindungen des Äthylens sind Bihalogensubstitutionsprodukte des Äthans, z. B. $CH_2 : CH_2 + Cl_2 = CH_2 Cl . CH_2 Cl$, das symmetrische Dichloräthan oder das **Äthylenchlorid**.

Dieses ist eine bei 84° C. siedende, chloroformähnlich riechende, ölige Flüssigkeit, während das mit ihm isomere

Äthylidenchlorid von der Zusammensetzung $CH_3 . CH Cl_2$, schon bei 57° C. siedet und durch Chlorierung des Chloräthyls oder durch Einwirkung von Phosgen, $CO Cl_2$, auf Aldehyd entsteht:
 $CH_3 . CHO + CO Cl_2 = CH_3 . CH Cl_2 + CO_2$.

Durch Substitution der Halogenelemente der Äthylenhalogenadditionsprodukte durch Hydroxylgruppen erhalten wir

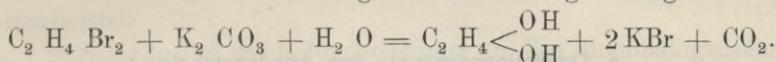
¹⁾ Diese Bezeichnung leitet sich von der Eigenschaft des Äthylens (ölbildendes Gas genannt) her, sich mit Chlor und Brom zu öartigen Flüssigkeiten zu vereinigen.

b. die Hydroxylderivate des Äthylens.

Der **Äthylenalkohol**, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$, oder das Äthylenglykol

wird aus dem Äthylenbromid durch Kochen mit wässriger Kaliumkarbonatlösung dargestellt.

Das Kaliumkarbonat hat den Zweck, die frei werdende Bromwasserstoffsäure zu neutralisieren und es findet daher der Prozeß seinen Ausdruck in der nachfolgenden Reaktionsgleichung:



Der Äthylenalkohol ist eine farb- und geruchlose, zähe Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, die bei 197° C. siedet, das spez. Gewicht 1.125 g hat und mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar ist. Er ist der Repräsentant aller zweiwertigen Alkohole, der sogenannten Glykole, welche die Hydroxyle nie an ein, sondern immer an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Ähnlich wie bei einer zweiwertigen Säure können in den Glykolen entweder beide oder nur ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen durch Metalle, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden.

Demgemäß unterscheidet man:

1. Mono- und Diglykolate, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{ONa} \end{array}$, Mono- und

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{ONa} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{ONa} \end{array}$, Dinatriumglykolat;

2. Mono- und Diäther, z. B. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, Glykolmono-

äthyläther und $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, Glykoldiäthyläther; und

3. Esteralkohole und neutrale Ester, wie Glykolmonoazetat, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \text{CO} \end{array}$, und Glykoldiazetat, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \end{array}$.

Die Darstellung dieser Substitutionsprodukte ist ganz ähnlich jener der einwertigen Alkohole.

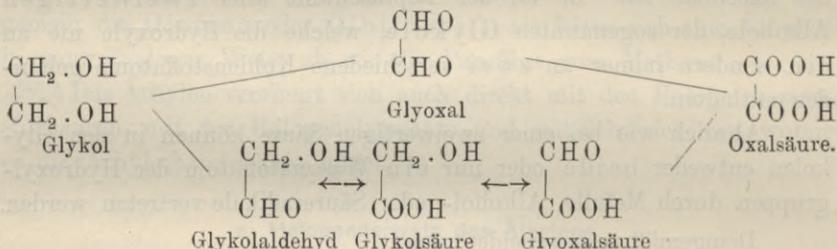
Die Glykolate entstehen bei der Einwirkung des Metalls auf Glykol und zwar das Monoglykolat bei gewöhnlicher Temperatur, das Diglykolat beim Erhitzen.

Aus dem Monoglykolat entsteht durch Einwirkung von Äthyljodid der Glykolmonoäthyläther und aus dem Diglykolat der Glykoldiäthyläther.

Durch Azetylchlorid können in gleicher Weise das Glykolmono- und das Glykoldiazetat entstehen; allein man stellt das erste in der Regel mit Hilfe von Kaliumazetat, das zweite mit Hilfe von Silberazetat und Äthylenbromid durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren dar.

c. Oxydationsprodukte des Äthylenglykols.

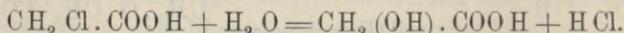
Beim Behandeln des Äthylenglykols mit oxydierenden Mitteln, wie verdünnte Salpetersäure, Platinschwamm u. dgl., lassen sich fünf verschiedene Oxydationsprodukte ableiten:



Die Natur der verschiedenen Oxydationsprodukte ergibt sich aus den Strukturformeln. Hier sollen nur zwei, nämlich die Glykolsäure und die Oxalsäure, besprochen werden.

Die **Glykolsäure**, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, auch Oxyessigsäure genannt, wurde bereits bei der Monochloressigsäure erwähnt. Sie findet sich in der Natur in den unreifen Weintrauben, in den Blättern des wilden Weins u. dgl. m. und bildet sich bei der Oxydation des Glykols mit verdünnter Salpetersäure.

Man stellt sie aus der Monochloressigsäure durch Kochen mit Wasser dar:

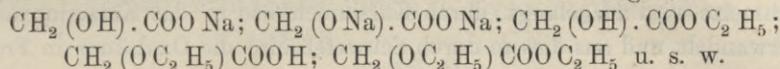


Um die entstehende Salzsäure zu neutralisieren, setzt man dem Gemenge von Monochloressigsäure und Wasser Marmorpulver zu.

Die Glykolsäure bildet farblose Kristalle, die bei 80°C . schmelzen und in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich sind.

In ihrem chemischen Verhalten vereinigt sie den Alkohol- und Säurecharakter; demnach kann der Wasserstoff des Hydroxyls

und des Karboxyls durch Elemente und zusammengesetzte Radikale vertreten werden und es resultieren daraus Verbindungen, wie:



Die Glykolsäure ist der einfachste Vertreter der Oxyssäuren; zu ihrer Darstellung ergeben sich folgende einfache Reaktionen:

1. Oxydation der Glykole durch nicht zu heftig wirkende Oxydationsmittel.

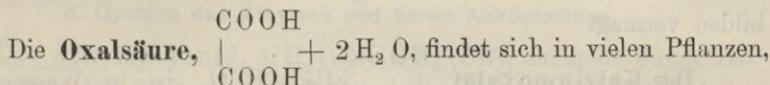
2. Substitution des Halogenelements in den Monohalogenensäuren von gleich viel Kohlenstoffatomen durch Hydroxyl beim Kochen mit Alkalien, überhitztem Wasserdampf u. dgl.

3. Verseifung der Cyánwasserstoffverbindung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde oder Ketone.

Ein Substitutionsprodukt der Glykolsäure ist das bereits bei der Essigsäure als Aminoessigsäure erwähnte Glykokoll.

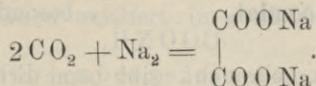
Das **Glykokoll**, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, bildet farblose, große rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Äther unlöslich sind und bei 236°C . schmelzen, bei weiterem Erhitzen sich aber zersetzen.

Es entsteht, wie bereits erwähnt wurde, aus Monochloressigsäure durch Erhitzen mit Ammoniak oder beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren. Seinem chemischen Verhalten nach ist es sowohl eine schwache Säure als auch eine Aminbase und kann daher mit Basen wie mit Säuren Salze bilden.



besonders im Sauerklee, im Sauerampfer, im Wurzelstock von Rhabarber u. s. w. teils frei, teils als neutrales oder saures Salz von K, Na oder Ca; auch im Tierkörper ist sie als Kalziumsalz nachgewiesen.

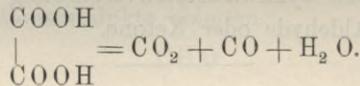
Sie entsteht auf synthetischem Wege durch direkte Vereinigung von Kohlendioxyd und Natrium bei 360°C .:



Ferner ist sie das Oxydationsprodukt von Zucker, Stärke u. dgl. durch Salpetersäure oder von Zellulose durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, wclch letzteren Prozeß man zur fabrikmäßigen

Darstellung benutzt, indem man ein Gemenge von Sägespänen, Kalium- und Natriumhydroxyd in eisernen Kesseln zusammenschmelzt; die Schmelze wird ausgelaugt, durch Kalziumchlorid in das Kalziumoxalat verwandelt und aus diesem durch Schwefelsäure die Oxalsäure in Freiheit gesetzt.

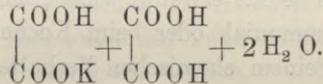
Die Oxalsäure bildet durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Bei 100° C. verlieren die Kristalle ihr Kristallwasser und es hinterbleibt die wasserfreie Säure, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar ist, bei raschem Erhitzen jedoch größtenteils in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser nebst einer ganz geringen Menge von Ameisensäure zerfällt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in die ersten drei Produkte:



Salze und Derivate der Oxalsäure.

Die Oxalsäure ist eine zweibasische, zweiwertige Säure und kann daher saure und neutrale Salze bilden, von denen die Alkalisalze ohne Unterschied in Wasser löslich sind.

Das **Kleesalz** des Handels hat die Zusammensetzung



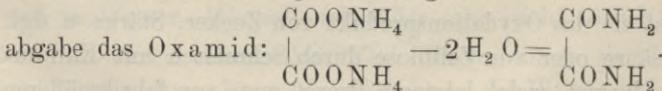
Man verwendet es meistens zum Entfernen der Tinten- und Rostflecke, da es mit Eisenverbindungen lösliche Kaliumeisenoalate zu bilden vermag.

Das **Kalziumoxalat**, $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \diagdown \\ \text{Ca} \\ \diagup \\ \text{COO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser und

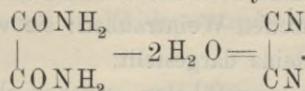
Essigsäure unlöslich; diese Eigenschaft benutzt man zum Nachweis der Oxalsäure oder des Kalziums, indem man zu Oxalsäure- oder Oxalatlösungen Kalziumsalzlösungen bringt.

Das **Ammoniumoxalat**, $\begin{array}{c} \text{COONH}_4 \\ | \\ \text{COONH}_4 \end{array}$, besonders als Reagens zum

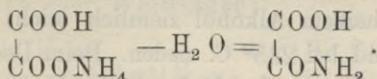
Nachweis von Kalzium gebraucht, gibt beim Erhitzen unter Wasser-



Das Oxamid ist ein weißes, kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln in Cyangas übergeführt wird:



Das saure **Ammoniumoxalat**, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COONH}_4 \end{array}$, gibt beim Erhitzen ein Molekül Wasser ab und liefert die Oxaminsäure:



Diese ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, kristallinisches Pulver.

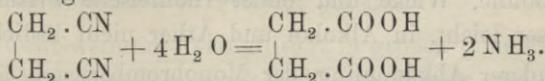
Ebenso gibt es zwei Arten von Äthern, nämlich die Oxalsäureäther, z. B. der Äthylester, $\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, ein flüssiger Stoff,

der bei 186° C. siedet, und die Äthersäuren, z. B. die Äthyloxalsäure, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$.

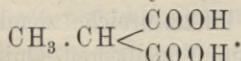
Die Oxalsäure ist der erste Vertreter der zweiwertigen, zweibasischen Säuren, weshalb diese allgemein unter dem Namen Oxalsäurereihe zusammengefaßt werden. Das nächstfolgende Glied dieser Reihe, die Malonsäure, wurde bereits bei der Cyanessigsäure (Seite 46) erwähnt.

d. Cyanide des Äthylens und deren Abkömmlinge.

Das **Äthylencyanid**, $\text{CH}_2(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2(\text{CN})$, entsteht durch Behandeln des Äthylenbromids mit Cyankalium als eine kristallinische Masse, die beim Verseifen die Bernsteinsäure liefert und daher als ihr Nitril angesehen werden kann:



Die **Bernsteinsäure** existiert in zwei Modifikationen, als gewöhnliche oder Äthylenbersteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, und als Isobersteinsäure oder Äthylidenbersteinsäure,



Die gewöhnliche **Bernsteinsäure** findet sich im Bernstein, in manchen anderen Harzen, in Braunkohlen, in vielen Korblütlern, Mohnarten und in unreifen Weintrauben; sie wird gewöhnlich durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

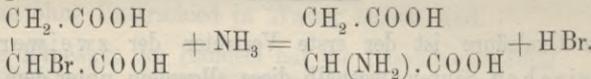
Außer der oben angeführten synthetischen Bildungsweise ist auch ihre Bildung bei der Oxydation von Fetten und Fettsäuren durch Salpetersäure erwähnenswert.

Die Bernsteinsäure kristallisiert in farblosen, monoklinen Prismen, die in Wasser und heißem Alkohol ziemlich leicht löslich sind, bei $185^\circ C.$ schmelzen und bei $235^\circ C.$ sieden. Beim Destillieren entsteht das Bernsteinsäureanhydrid, das lange Nadeln bildet.

Unter den substituierten Bernsteinsäuren sind die leicht auf direktem Wege darstellbaren Brombernsteinsäuren zur Synthese der Aminobernsteinsäure und der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Aus der Monobrombernsteinsäure, $\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CHBr \cdot COOH \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak die Aminobernsteinsäure oder

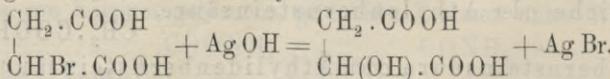
Asparaginsäure:



Sie findet sich in der Rübenmelasse und unter den Zersetzungsprodukten der Eiweißkörper durch Alkalien oder Säuren und bildet kleine rhombische Tafeln, die in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Ihr Amid, das **Asparagin**, $\begin{matrix} CH_2 \cdot CONH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \cdot COOH \end{matrix}$, seiner Konstitution nach teils Säure, teils Amid, kann sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze bilden und findet sich in verschiedenen Pflanzen, wie im Spargel, in der Runkelrübe, Kartoffel sowie in den Keimen der Erbse, Bohne, Wicke und bildet rhombische Prismen, die in heißem Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich sind.

Ein anderer Abkömmling der Monobrombernsteinsäure ist die **Äpfelsäure** oder Oxybernsteinsäure, die aus ihr durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd entsteht:



Sie findet sich im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet, so in unreifen Äpfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, Quitten, Weinscharln u. s. w.

CO_2H
 $CHBr_2$
 CH_2
 CO_2H

CO_2H
 $CHNH_2$
 CH_2
 CO_2H

CO_2H
 $CHNH_2$
 CH_2
 $CONH_2$

CO_2H
 CO_2H
 CH_2
 CO_2H
 ↓

← durch Einwirkung von Ammoniak
 des Kohlenstoff
 drücker
 Eiweißkörper
 usw.

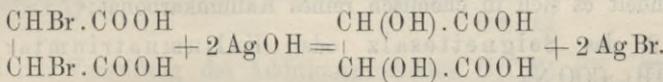
Asparagin

13

und bildet weiße, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte, zerfließliche Nadeln, die bei 100° C. schmelzen. Sie ist eine zweibasische, dreiwertige Säure und bildet dementsprechend neutrale und saure Salze.

Aus der Dibrombernsteinsäure, $\begin{array}{c} \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CHBr} \cdot \text{COOH} \end{array}$, entsteht

dann ebenfalls durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Dioxymbornsteinsäure oder **Weinsäure**:



Die Weinsäure kommt in vier Modifikationen vor, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden lassen; es sind dies:

1. die **Rechtswinsäure**, deren Lösung die Polarisationssebene nach rechts ablenkt und die bei 170° C. schmilzt;

2. die **Linkswinsäure**, deren Lösung die Polarisationssebene gleich stark nach links ablenkt und die ebenfalls bei 170° C. schmilzt;

3. die **Traubensäure**, eine optisch nicht aktive Säure, die bei 206° C. schmilzt und aus gleichen Mengen Rechts- und Linkswinsäure besteht, und

4. die **inaktive** oder **Parawinsäure**, die bei 143° C. schmilzt.

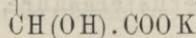
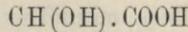
Die Rechtswinsäure kommt im freien Zustande und als Salz, besonders als saures Kaliumtartrat, im Saft der Weintrauben und anderer Früchte vor. Da das saure Kaliumtartrat in Alkohol unlöslich ist, scheidet es sich bei der Gärung des Traubensaftes als kristallinische Masse, **Weinstein** genannt, ab. Dieser wird durch Kochen mit Kreide und Kalziumchlorid in das unlösliche neutrale Kalziumtartrat übergeführt und aus diesem die Rechtswinsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Die Rechtswinsäure kristallisiert in großen monoklinen Prismen, hat einen rein sauren Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther fast unlöslich. Beim Erhitzen von ammoniakalischer Silbernitratlösung mit Weinsäure wird metallisches Silber ausgeschieden. Beim Schmelzen verwandelt sie sich zunächst in eine isomere amorphe Modifikation, die **Metawinsäure**, und dann in ein Anhydrid; bei noch stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung des Karamelgeruchs. (Geruch nach verbranntem Zucker).

Man verwendet sie zur Erzeugung der Brausepulver, von Soda-
wasser in den Liebigschen Gaskrügen, in der Färberei u. s. w.

Von ihren Salzen seien bloß folgende drei erwähnt:

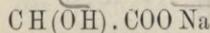
1. das saure Kaliumtartrat oder der Weinstein,



+ Natriumhydroxyd

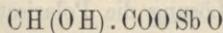
ist in Wasser schwer löslich und bildet kleine rhombische Kristalle; es
findet in der Färberei, Medizin u. s. w. Verwendung. Beim Glühen
verwandelt es sich in chemisch reines Kaliumkarbonat; *(Pottasche)*

2. das Seignettesalz oder Kaliumnatriumtartrat;



$+ 4\text{H}_2\text{O}$, bildet große rhombische Prismen und
 CH(OH).COOK *(beim Anrühren des Erbes im Glase)*
wird in der Färberei und Medizin verwendet;

3. der Brechweinstein oder das Kaliumantimonyl-



tartrat, CH(OH).COOK , entsteht beim Kochen von Antimon-
oxyd, Weinstein und Wasser und kristallisiert in rhombischen Pyra-
miden, die leicht verwittern. Man benutzt ihn als Brechmittel und
in der Färberei als Beize; er ist giftig.

Die Linksweinsäure wird aus der Traubensäure gewonnen,
sie gleicht in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten fast
durchaus der Rechtsweinsäure, nur lenkt sie die Polarisationssebene
nach links.

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge er-
halten.

Das Natriumammoniumsals der Traubensäure kristallisiert
in zwei Kristallgestalten, Fig. 9, die sich wie Spiegelbilder verhalten
indem gewisse kleine hemiädrische
Flächen a und b bei den einen
Kristallen rechts, bei den anderen
links vorkommen. Trennt man
diese Kristalle sorgfältig vonein-
ander und stellt aus ihnen die freie
Säure dar, so geben die einen die
Rechtsweinsäure, die anderen die
Linksweinsäure.

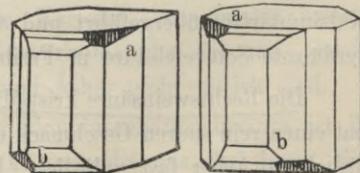


Fig. 9.

Die inaktive oder Paraweinsäure wird aus der Dibrom-
bernsteinsäure dargestellt und bildet quadratische Tafeln, die leicht
verwittern und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Erklärung für dieses verschiedenartige optische Verhalten folgt auf Seite 72!

in der Form Citronensäure

Im Anschlusse möge die allerdings nicht vom Äthylen abzuleitende, aber mit der Weinsäure in ihrer Konstitution verwandte **Zitronensäure** besprochen werden.

Das symmetrische Dichlorazeton, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, wurde beim Azeton als für die Synthese der Zitronensäure wichtig erwähnt.

Durch Addition des symmetrischen Dichlorazetons zu Blausäure

und durch Verseifung des Additionsproduktes, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$, entsteht

die Dichlorazetonsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$; diese wird durch Cyan-

kalium in die Dicyanazetonsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \end{array}$, übergeführt,

welche durch die Einwirkung verdünnter Säuren die Zitronensäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$, liefert.

Die Zitronensäure findet sich im freien Zustande in den Zitronen, Orangen und Preiselbeeren, als Kalziumsals in den Runkelrüben u. dgl. m. Sie wird aus dem Zitronensaft als Kalziumsals mit Hilfe von Kalziumkarbonat und durch dessen Zerlegung mittels verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Sie kristallisiert in großen rhombischen Prismen mit einem Molekül Kristallwasser und schmilzt bei 153°C .; bei höherer Temperatur zerfällt sie theils in Säuren, theils in Säureanhydride.

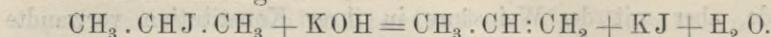
Die Kristalle der Zitronensäure lösen sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, dagegen sehr schwer in Äther und haben einen sauren, kühlenden Geschmack.

Ihrer Konstitution nach ist sie eine dreibasische, vierwertige Säure und bildet demnach ähnlich der Phosphorsäure drei Arten von Salzen, nämlich neutrale, einfach und zweifach saure. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich, die anderen meist unlöslich.

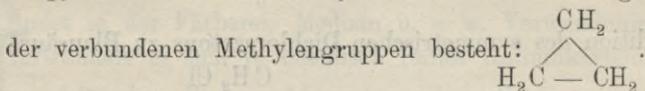
Versuchsverfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure

II. Propylen und seine Derivate.

Das **Propylen**, ein Methylsubstitutionsprodukt des Äthylens, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, entsteht aus dem Isopropyljodid durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge:



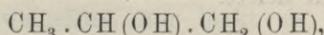
Es ist ein noch bei -40°C . gasförmiger Körper, der sich mit Jodwasserstoff wieder zu Isopropyljodid vereinigt. Isomer mit dem Propylen ist das Trimethylen, das aus drei ringförmig miteinander verbundenen Methylengruppen besteht:



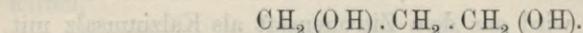
Hydroxylverbindungen des Propylens und deren Oxydationsprodukte.

Denken wir uns zum Propylen zwei Hydroxylgruppen hinzugefügt, so erhalten wir die Verbindung $\text{C}_3 \text{H}_6 (\text{OH})_2$, die man auch vom Propan ableiten kann, indem man zwei an verschiedene Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome durch zwei Hydroxylgruppen ersetzt. Da diese Substitution in zweifacher Weise möglich ist, so erhält man zwei isomere Verbindungen, je nachdem man je ein Wasserstoffatom einer Methyl- und einer Methylengruppe oder je ein Wasserstoffatom der zwei Methylgruppen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt.

Im ersten Falle erhält man einen primär-sekundären Alkohol, das α -Propylenglykol ¹⁾, von der Zusammensetzung



im zweiten Falle einen diprimären Alkohol, das β -Propylenglykol ¹⁾ oder Trimethylenglykol, von der Zusammensetzung



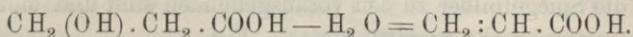
Unter den verschiedenartigen Oxydationsprodukten dieser zwei Glykole sind die zwei entsprechenden Milchsäuren die wichtigsten.

Die **Äthyliden-** oder **Gärungsmilchsäure**, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, auch α -Oxypropionsäure genannt, kann durch Oxydation des α -Propylenglykols erhalten werden und findet sich im Sauerkraut, im Magensaft sowie in der sauren Milch, wo sie durch die sogenannte Milchsäuregärung des Milchzuckers entsteht.

¹⁾ α -Propylenglykol aus dem Grunde genannt, weil die zwei Kohlenstoffatome, welche die Hydroxylgruppen gebunden enthalten, benachbart sind, während diese Kohlenstoffatome im β -Propylenglykol durch das dritte Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind.

Man stellt sie für gewöhnlich aus einer Zuckerlösung dar, die man bei Gegenwart von faulendem Käse und Zinkoxyd oder Kreide durch 8 bis 10 Tage einer Temperatur von 35 bis 45° C. aussetzt. Aus dem entstandenen milchsauren Zink kann durch Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten werden. Diese ist immer wasserhältig und bildet einen geruchlosen, dicken, hygroskopischen Sirup, der mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar ist.

Die **Äthylmilchsäure**, Hydrakrylsäure oder β -Oxypropionsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, das Oxydationsprodukt des β -Propylenglykols, ist ebenfalls eine sirupartige Flüssigkeit, die beim Erhitzen ein Molekül Wasser abspaltet und die Akrylsäure liefert:



Eine dritte Milchsäure, die sogenannte Fleischmilchsäure, kommt im Muskelsafte vor, gleicht in ihren Eigenschaften fast vollständig der Äthylidenmilchsäure und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, daß sie optisch aktiv und zwar rechtsdrehend ist und daß das Zinksalz leichter, das Kalziumsalz schwerer löslich ist als die entsprechenden Salze der Gärungsmilchsäure.

Eine vierte Modifikation ist die Linksmilchsäure, die durch Einwirkung der „Linksmilchsäurebazillen“ auf inaktive Milchsäure entsteht. Die inaktive oder Äthylidenmilchsäure besteht aus gleich viel Molekülen *r*- und *l*-Milchsäure; die Linksmilchsäurebazillen verbrauchen nun den rechtsdrehenden Teil der Äthylidenmilchsäure als Nahrung und setzen ihn in andere Produkte um, während der linksdrehende Teil nicht angegriffen wird. Die Linksmilchsäure hat auch dieselbe Zusammensetzung wie die Äthylidenmilchsäure und unterscheidet sich von ihr nur durch das optische Verhalten, indem sie linksdrehend ist.

Um dieses optische Verhalten der zwei Modifikationen der Äthylidenmilchsäure zu erklären, muß man die Konstitution dieser Säure von der Zusammensetzung $\text{CH}_3\cdot\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ näher ins Auge fassen. Da sieht man, daß das mittlere Kohlenstoffatom, das in der Formel mit einem Sternchen bezeichnet ist, mit vier unter sich verschiedenen Radikalen — H, OH, CH_3 und COOH — verbunden ist. Ein solches Kohlenstoffatom nennt man „asymmetrisch“.

Stellen wir uns vor, daß die an dieses asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radikale in der Reihenfolge H, OH, CH_3 und

COOH von H ausgehend in der Richtung der Pfeile angeordnet sind, wie es die nachstehenden Figuren zeigen, wobei das asymmetrische Kohlenstoffatom im Zentrum des Tetraäders gedacht wird, Fig. 10, und nennen wir die so konstituierte Milchsäure die „Rechtsmilchsäure,“ so müssen wir annehmen, daß in der „Linksmilchsäure“ die genannten Radikale im entgegengesetzten Sinne angeordnet sein werden, beziehungsweise, daß die nachfolgenden

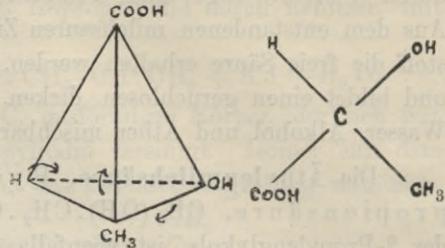


Fig. 10.

Figuren die Spiegelbilder zu den vorausgehenden sind und daher nicht zur Deckung gebracht werden können, Fig. 11.

In der inaktiven oder Gärungsmilchsäure befinden sich dann gleich viel Moleküle Rechts- und Linksmilchsäure, die sich in ihrer optischen Wirkung gegenseitig aufheben.

Den Grund für das verschiedene optische Verhalten der isomeren Gärungs-, Fleisch- und Linksmilchsäure erblicken wir demnach in der verschiedenartigen räumlichen Anlagerung der an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Radikale H, OH, CH₃ und COOH. Derartige Stoffe nennt man stereoisomer und die Lehre, in der zur Erklärung gewisser experimentell ermittelter Tatsachen Beobachtungen über die räumliche Lagerung der Atome angestellt werden, die **Stereochemie** oder **Raumchemie** (stereós = starr, in Zusammensetzungen = Raum).

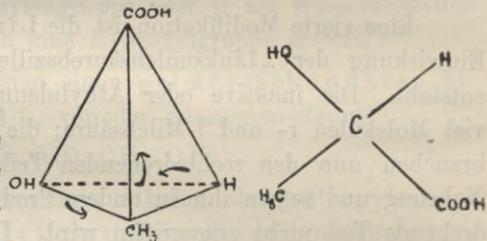


Fig. 11.

Zur Erklärung des optischen Verhaltens der Rechts- und Linksmilchsäure müssen wir zwei asymmetrische Kohlenstoffatome annehmen, die im Zentrum der in Fig. 12 und 13 abgebildeten und mit [+ T] und [- T] bezeichneten Tetraëder liegen, an welche die drei Radikale H, OH und COOH in der aus der Figur ersichtlichen Reihenfolge angeordnet sind.

Denken wir uns zwei mit $[+T]$ bezeichnete Tetraëder mit der freien Wertigkeit in der Weise aneinander gebunden, daß das eine gegen das andere um 180° gedreht erscheint, so haben wir das Bild der Rechtsweinsäure, Fig. 14: durch die gleiche Verbindung zweier mit $[-T]$ bezeichneten Tetraëder erhalten wir das Bild der Linksweinsäure, Fig. 15, während aus der auf gleiche Weise erfolgenden Verbindung des mit $[+T]$ und des mit $[-T]$ bezeichneten Tetraëders das Bild der inaktiven Weinsäure, Fig. 16, resultiert.

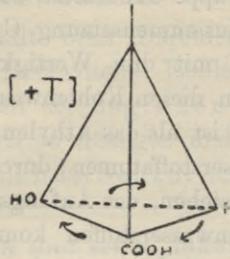


Fig. 12.

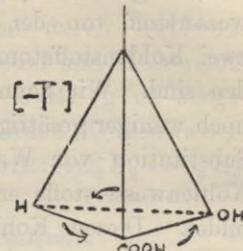


Fig. 13.

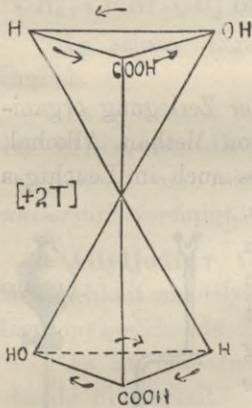


Fig. 14.

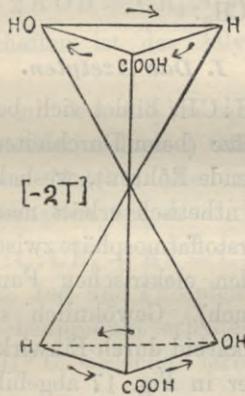


Fig. 15.

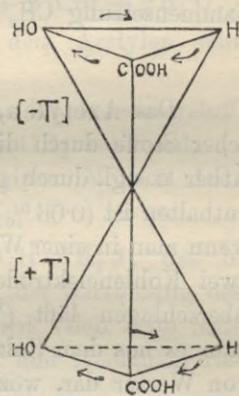


Fig. 16.

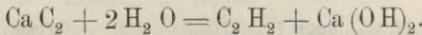
Das Bild der Traubensäure denken wir uns dann aus dem Bilde der Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzt.

C. Verbindungen der Azetylenreihe.

Denken wir uns im Methan drei Wasserstoffatome durch die dreiwertige Methenylgruppe CH ersetzt, so erhalten wir einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_2 H_2 = CH:CH$, in dem die zwei Kohlenstoffatome mit drei Wertigkeiten untereinander gebunden sind. Wir nennen diesen Kohlenwasserstoff das Azetylen, das noch weniger gesättigt ist als das Äthylen und das, da von ihm durch Substitution von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen homologe Kohlenwasserstoffe entstehen, das Anfangsglied der Azetylenreihe bildet. Diesen Kohlenwasserstoffen kommt die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2}$ zu und sie enthalten entweder zwei Kohlenstoffatome, die mit drei Wertigkeiten aneinander gebunden sind, wie das Azetylen oder sein erstes Homologes, das Allylen, $CH_3.C:CH$, oder sie enthalten drei benachbarte Kohlenstoffatome, die mit je zwei Wertigkeiten aneinander gebunden sind, z. B. das Allen von der Zusammensetzung $CH_2:C:CH_2$.

I. Das Azetylen.

Das **Azetylen**, $CH:CH$, bildet sich bei der Zerlegung organischer Stoffe durch die Hitze (beim Durchleiten von Methan, Alkohol, Äther u. dgl. durch glühende Röhren), weshalb es auch im Leuchtgas enthalten ist (0.06 %). Synthetisch erhält man es, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen zwei Kohlenelektroden den elektrischen Funken überschlagen läßt (Versuch). Gewöhnlich stellt man es aus dem Kalziumkarbid durch Einwirkung von Wasser dar, wozu der in Fig. 17 abgebildete Apparat verwendet werden kann:



Eigenschaften. Das Azetylen ist ein farbloses, mehr oder minder lauchartig riechendes Gas, das mit leuchtender und rußender Flamme brennt und bei 0° C. unter einem Drucke von 26 Atmosphären flüssig wird. Es ist giftig und liefert mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung einen rotbraunen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelblichweißen Niederschlag, welche Niederschläge durch Hitze oder Schlag explodieren.

Da es ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist, vermag es unter Lösung der dreifachen Bindung

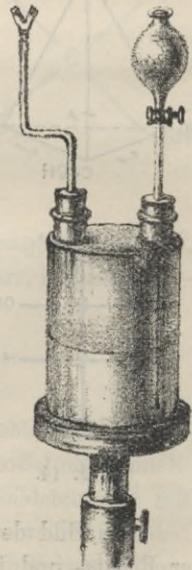
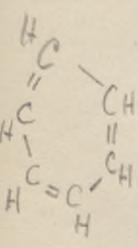
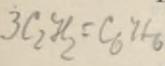


Fig. 17.



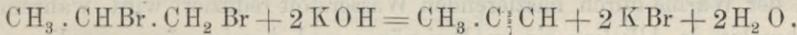
Halogenelemente und Halogenwasserstoffsäuren, beim Erhitzen auch Wasserstoff zu addieren, wobei unter verschiedenen Bedingungen auch verschiedene Additionsprodukte entstehen.

Reines Azetylen zerfällt beim Durchleiten durch hellrotglühende Röhren in seine Bestandteile: Kohlenstoff und Wasserstoff. Wird es dagegen längere Zeit der beginnenden Rotglut ausgesetzt, so polymerisiert es sich zu flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, unter denen hauptsächlich das Benzol auftritt: $3 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$.

II. Das Allylen und seine Abkömmlinge.

Das erste Homologe des Azetylens, das durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe entsteht, ist das Allylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$. Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Propylenbromid und alkoholischer Kalilauge:

CH
||
C
|
CH₃



In seinen Eigenschaften ist das Allylen dem Azetylen sehr ähnlich.

Es gibt auch einen mit dem Allylen isomeren Kohlenwasserstoff, das Allen, dem die Konstitutionsformel $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$ zukommt.

Denkt man sich das Molekül Allen mit einem Molekül Jodwasserstoff vereinigt, so erhalten wir das

Allyljodid: $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2 + \text{HJ} = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{J}$, das in Wirklichkeit aus Glycerin, Jod und Phosphor bei der Darstellung des Isopropyljodids als Zwischenprodukt erhalten wird (siehe Seite 52!).

CH₂
||
CH
|
CH₃

Es ist eine bei 101°C . siedende, farblose und lauchartig riechende Flüssigkeit.

Der **Allylalkohol**, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, kann aus dem Allyljodid durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden. Für gewöhnlich stellt man ihn dar, indem man ein Gemenge von Glycerin und Oxalsäure bis auf 260°C . erhitzt.

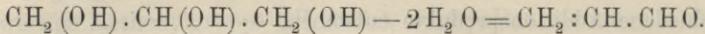
Der Allylalkohol ist eine farblose, sehr stechend riechende Flüssigkeit, die bei 97°C . siedet, mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar ist und auch in den Destillationsprodukten des Holzes vorkommt.

allyl

Seiner Konstitution nach ist er ein primärer Alkohol und kann daher zu Aldehyd, beziehungsweise Säure oxydiert werden.

Der **Allylaldehyd** oder das **Akrolein**, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, bildet sich bei der Oxydation des Allylalkohols, bei der Destillation von

Fetten oder durch Erhitzen von Glycerin mit saurem Kaliumsulfat oder glasiger Phosphorsäure:



Das Akrolein hat einen stechenden Geruch (wie er sich beim Anbrennen der Fette bemerkbar macht), greift die Nasen- und Augenschleimhaut heftig an und siedet bei 52°C . Durch naszierenden Wasserstoff verwandelt es sich in Propylalkohol.

Die **Akrylsäure**, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$, ist das Oxydationsprodukt des Akroleins, wobei man meistens Silberoxyd als Oxydationsmittel verwendet. Ihre Entstehung aus der Äthylenmilchsäure wurde bereits erwähnt.

Sie bildet das erste Glied der Olsäurereihe und ist eine farblose Flüssigkeit, die bei zirka 140°C siedet, unter $+10^\circ \text{C}$ fest ist und in ihren Eigenschaften der Propionsäure gleicht, zu der sie auch in der Wärme durch naszierenden Wasserstoff reduziert wird, während schmelzende Alkalien sie zu Essigsäure und Ameisensäure oxydieren: $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH} + 2\text{KOH} + \text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOK} + \text{H} \cdot \text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$.

Anschließend mögen noch die in der Natur vorkommenden Allylverbindungen, das Allylsulfid und das Allylsenfö, erwähnt werden.

Das **Allylsulfid** oder der Sulfäther des Allyls, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, bildet den Hauptbestandteil des Knoblauchöls und entsteht auf synthetischem Wege bei der Einwirkung von Allyljodid auf Kaliumsulfid. Es ist ein bei 140°C siedendes, widerlichriechendes Öl, das in Wasser nur wenig löslich ist.

Das **Allylsulfokarbylamin**, $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, auch Allylsenfö genannt, bildet sich, wenn man schwarzes Senfmehl, mit Wasser digeriert, einige Tage stehen läßt und dann destilliert.

Es bildet eine bei 151°C siedende Flüssigkeit, die einen stechenden Geruch besitzt, auf der Haut Blasen zieht (also das Wirksame des Senfteiges ist) und in Wasser wenig löslich ist.

Unter den übrigen verwandten Verbindungen ist wegen ihrer praktischen Verwendung noch die **Ölsäure**, $\text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{COOH}$, zu erwähnen.

Sie findet sich in der Natur als Glycerinäther oder Triolein, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33} \cdot \text{CO})_3$, in den fetten Ölen (Olivenöl, Mandelöl, Fischtran u. s. w.) und wird hauptsächlich aus dem Oliven- oder Mandelöl durch Verseifen mit Kalilauge dadurch gewonnen, daß man das erhaltene Kaliumsalz durch Bleizuckerlösung in das Bleisalz überführt.

Bayrisch-Senföl

Stearin
 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$
 CO
 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$
 COH

Dieses ist zum Unterschied vom palmitinsäuren und stearinsäuren Blei in Äther löslich; aus der ätherischen Lösung kann dann die Ölsäure durch Zusatz von Salzsäure in Freiheit gesetzt werden. Die freie Säure wird durch Filtration vom Bleichlorid getrennt, abgedampft und in Ammoniak gelöst. Durch Zusatz von Baryumchlorid entsteht das Baryumoleat, das bei Luftabschluß durch Weinsäure zerlegt wird.

Die so gewonnene Ölsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in der Kälte zu weißen, bei 14° C. schmelzenden Nadeln erstarrt; sie ist vollkommen geruch- und geschmacklos und verhält sich gegen Lackmus indifferent. An der Luft wird sie unter Sauerstoffaufnahme gelb und sauer und bekommt einen ranzigen Geruch. Bei der Destillation zersetzt sie sich; durch Reduktionsmittel verwandelt sie sich in die Stearinsäure, durch schmelzendes Kaliumhydroxyd in Palmitinsäure und Essigsäure.

ranziger
Geruch der
Ble

Ölsäure $C_{17}H_{31}$
Waxsäure

$C_{18}H_{35}$
unlösliche
aufwache
schmelzen
sauerer
des Ölsäure
Sauerer
(Trennung)

Die Säuren der Ölsäurereihe, von der wir nur die Akrylsäure und Ölsäure kennen gelernt haben, unterscheiden sich von den Fettsäuren mit gleich viel Kohlenstoffatomen durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen sowie durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome. Durch reduzierende Mittel können sie in die entsprechenden Fettsäuren übergeführt werden und vermögen entweder ein Molekül einer Halogenwasserstoffsäure oder zwei Atome eines Halogenelements zu addieren. Analog den Fettsäuren werden sie durch Oxydation der dazugehörigen Alkohole oder Aldehyde sowie durch Zersetzung der betreffenden Cyanide durch verdünnte Säuren oder Alkalien gebildet.

Anhang: Fette.

Wir unterscheiden feste Fette und flüssige Fette oder fette Öle, die durchwegs ein Erzeugnis der Tier- und Pflanzenwelt sind. Die Pflanzen bilden sie aus anorganischen Stoffen durch den Assimilationsprozeß und lagern sie hauptsächlich in den Samen ab; sie dienen dem Keimling als Nährstoff. Die Tiere lagern das Fett an verschiedenen Stellen des Körpers ab, so unter der Haut, an den Muskeln, Eingeweiden, Nieren, in den Knochenhöhlen u. s. w., anderseits verbrauchen sie es als Nahrungsmittel.

Die Fette sind Gemenge von Glyceriden der Fettsäuren in verschiedenen Mischungsverhältnissen, besonders von Tripalmitin, Tristearin und Triolein. Die ersten zwei sind fest, das

dritte flüssig; daher enthalten die festen Fette allgemein viel Stearin und Palmitin und wenig Olein, die flüssigen hingegen vorzüglich Olein.

Die Fette erzeugen auf Papier, Holz, Stoffen u. dgl. m. bleibende Fettflecke, sind in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin leicht löslich. Reine Fette sind geruch- und geschmacklos und lassen sich unverändert aufbewahren; enthält aber ein Fett auch nur eine geringe stickstoffhaltige Beimengung, so wird es ranzig, d. h. es zersetzt sich durch Fermentwirkung in freie Fettsäure und Glycerin, das größtenteils zerstört wird. Durch Erwärmen mit Alkalien werden die Fette unter Aufnahme von Wasser glatt in Glycerin und das Alkalisalz der Fettsäure verseift. Die in Wasser löslichen fettsauren Salze der Alkalimetalle heißen Seifen, während die beim Kochen mit Bleioxyd entstehenden Salze Pflaster genannt werden.

Die festen Fette des Tierreichs werden durch Ausschmelzen gewonnen; je niedriger die dabei angewandte Temperatur ist, desto reiner werden die Fette sein.

Die fetten Öle des Pflanzenreichs werden aus den Pflanzensamen durch Auspressen gewonnen und durch Filtrieren gereinigt. Die zurückbleibenden Ölkuchen werden entweder verfüttert oder durch Lösungsmittel, wie Benzin oder Schwefelkohlenstoff, entfettet.

Die Fette werden vorzüglich als Nahrungsmittel, viele auch zur Erzeugung von Seife, Stearinkerzen, Salben oder Pflaster und als Schmiermittel verwendet.

Im folgenden erscheinen die wichtigsten Fette aufgezählt:

I. Tierfette.

- a) Feste: Talg, Schweinfett, Gänsefett, Knochenfett, Kammfett, Wollfett und Butter;
- b) flüssige: Klauenfett oder Knochenöl und Lebertran.

II. Pflanzenfette.

- a) Feste: Kokosfett, Palmfett, Palmkernfett, Kakaobutter, Muskatbutter, Chinesischer Talg und Japanwachs;
- b) flüssige: Olivenöl, Olivenkernöl, Rüböl, Mandelöl, Sesamöl, Baumwollsaatöl und Erdnußöl. *(Brennöl)*

Den fetten, nicht trocknenden Ölen schließen sich die trocknenden Öle an; sie enthalten das Linolein, $C_3 H_5 (O \cdot C_{17} H_{31} \cdot CO)_3$, das Glycerid der Linolsäure, und besitzen die Eigenschaft, an der Luft zu einem durchsichtigen Harz einzutrocknen. Man ver-

Ligninöl

wendet sie deshalb zur Bereitung von Firnis, Ölfarben, Ölkitten, Wachstuch und Linoleum sowie von Buchdrucker- und Lithographenschwärze.

Die bekanntesten sind das Leinöl, Hanföl, Nußöl, Mohnöl und Rizinusöl.

Die früher erwähnten Seifen unterscheidet man ihrer Konsistenz nach als feste und Schmierseifen. Die festen Seifen sind ein Gemenge, das aus Natriumsalzen der Fettsäuren und zwar vorzüglich der Palmitin- und Stearinsäure besteht, die Schmierseifen hingegen sind ein Gemenge, das neben palmitinsäurem und stearinsäurem Kalium hauptsächlich Kaliumoleat enthält. Durch Kochsalz werden die Schmierseifen in feste Seifen übergeführt. (Aussalzen!)

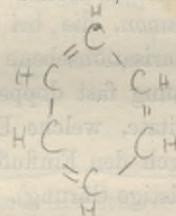
Die Wirkung der Seife beruht auf ihrer Zersetzung durch viel Wasser in ein leicht lösliches basisches und in ein, auch in siedendem Wasser schwer lösliches, saures Salz sowie in der Eigenschaft des gelösten basischen Salzes, die Fette leicht zu benetzen, sie zu emulgieren und in Suspension zu halten.

II. Gruppe.

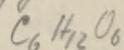
Kohlenhydrate.

Als Kohlenhydrate bezeichnet man feste, teils kristallisierbare, teils amorphe Verbindungen, die im Pflanzenreiche und teilweise auch im Tierreiche allgemein verbreitet sind. Sie bilden wichtige Bestandteile der menschlichen und tierischen Nahrungsmittel. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach bestehen sie aus den drei Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und zwar enthalten sie die zwei letztgenannten in nämlichen Verhältnisse, wie sie im Wasser vorkommen, also doppelt so viel Wasserstoffatome als Sauerstoffatome.

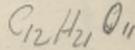
Beim Erhitzen unter Luftabschluß über ihren Schmelzpunkt zersetzen sie sich unter Ausscheidung von Kohle in verschiedenartige flüchtige Verbindungen, ohne selbst flüchtig zu sein. Alle natürlich vorkommenden Kohlenhydrate besitzen im aufgelösten Zustande die Fähigkeit, die Polarisationssebene zu drehen. Die Größe des Drehungswinkels bei einem und demselben Kohlenhydrat, z. B. beim Rohrzucker, ist nach der Konzentration der Lösung verschieden und es kann daher diese Erscheinung zur Bestimmung des Zuckergehalts einer Lösung verwendet werden. (Optische Zuckerprobe mittels Saccharimeters.)



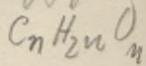
Glycerin



Saccharose



Polyglykole



A. Gruppe des Traubenzuckers.

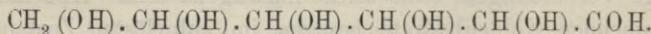
(Hexosen oder Glukosen).

Die Hexosen oder Glukosen¹⁾ sind farblose Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_6H_{12}O_6$, die einen süßen Geschmack besitzen, schwer kristallisieren, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und in Äther unlöslich sind. Die wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind der Trauben- und der Fruchtzucker.

Der **Traubenzucker**, **Dextrose**²⁾ oder **d-Glukose**³⁾, kommt im Saft der meisten süßen Früchte, besonders im Saft der Weintrauben, im Honig, in vielen Blüten sowie auch im Harn des Menschen bei der Zuckerharnruhr vor. Durch Aufnahme der Elemente des Wassers — Hydrolyse (hýdor = Wasser, lýo = ich löse) — entsteht er aus dem Rohrzucker (siehe Seite 81!) und der Stärke (Seite 87!).

Er kristallisiert aus seiner Lösung in Wasser mit 1 Molekül Kristallwasser, aus jener in Methylalkohol in wasserfreien dünnen Prismen, die bei $146^{\circ}C$. schmelzen. Seine Lösungen lenken die Polarisations ebene nach rechts ab und zwar eine frisch bereitete Lösung fast doppelt so stark als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Bi- oder Multirotation“ nennt. Durch den Einfluß der Hefe zerfällt er in Alkohol und Kohlendioxyd (geistige Gärung). Von Alkalien wird er gebräunt, von Schwefelsäure aber nicht (Unterschied vom Rohrzucker).

Seiner chemischen Konstitution nach ist er teils Alkohol, teils Aldehyd — eine sogenannte Aldose —, da er einerseits mit Metalloxyden, z. B. mit Kalziumoxyd, Alkoholate zu bilden vermag und andererseits die charakteristischen Reaktionen der Aldehyde zeigt. So vermag er nicht bloß ammoniakalische Silbernitratlösung, sondern auch alkalische Kupfervitriollösung — Fehlingsche Lösung⁴⁾ — zu reduzieren (Versuch), kann sich direkt zu Blausäure addieren und liefert bei der Oxydation zunächst Glukonsäure, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$, und schließlich Zuckersäure, $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$. Man gibt ihm daher die Konstitutionsformel:



¹⁾ glykós = süß.

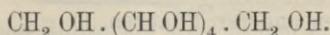
²⁾ dexter = rechts.

³⁾ d-Glukose = Dextrogyre oder rechtsdrehende Glukose, d. h. ihre Lösung dreht die Polarisations ebene nach rechts.

⁴⁾ Fehlingsche Lösung ist eine mit Kalilauge und Seignettesalz versetzte Kupfervitriollösung.

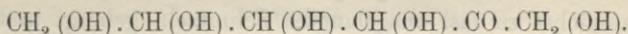


Durch naszierenden Wasserstoff liefert er einen sechswertigen Alkohol, den Sorbit, von der Zusammensetzung



† Der **Fruchtzucker**, Lävulose¹⁾, findet sich neben d-Glukose im Saft der meisten süßen Früchte und im Bienenhonig; er entsteht auch durch Hydrolyse einer Stärkeart, des Inulins, das in den Knollen der Georginen enthalten ist. Er kristallisiert sehr schwer und bildet meistens einen farblosen Sirup; seine Lösung ist stärker linksdrehend, als die Dextroselösung von gleicher Konzentration rechtsdrehend ist. In Wasser löst er sich noch leichter als der Traubenzucker, aber seine Lösung vergärt etwas langsamer.

Seiner chemischen Konstitution nach ist er eine Ketose, d. h. teils Alkohol, teils Keton, da er bei der Oxydation kohlenstoffärmere Säuren liefert. Man gibt ihm die Konstitutionsformel



Durch naszierenden Wasserstoff liefert er hauptsächlich den zum Sorbit isomeren sechswertigen Alkohol Mannit, $\text{CH}_2 \text{OH} \cdot (\text{CH OH})_4 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$, aus dem er durch Oxydation dargestellt werden kann.

B. Gruppe des Rohrzuckers.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind als ätherartige Anhydride der Glukosen anzusehen, weil sie beim Kochen mit verdünnten Säuren, mitunter sogar bei der Einwirkung von Fermenten unter Aufnahme der Elemente des Wassers (Hydrolyse) in Glukosen gespalten werden. Diese Spaltung wird beim Rohrzucker auch als Inversion oder Umkehrung (inverto = ich wende um) bezeichnet, da bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung in gleiche Mengen von Dextrose und Lävulose infolge der stärkern Drehungswirkung der entstandenen Lävulose eine Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt, d. h. die Rohrzuckerlösung wirkt vor der Spaltung optisch rechtsdrehend und nach der Spaltung linksdrehend.

Mit den Glukosen haben sie den süßen Geschmack, das Verhalten zu Lösungsmitteln und die Eigenschaft, „optisch wirksam“ zu sein*, gemeinsam, sind aber nicht direkt gärungsfähig.

Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind der Rohrzucker, der Milchzucker und die Maltose.

¹⁾ laevus = links; er dreht die Polarisationssebene nach links.

Zuckerrübe + 1. Der **Rohrzucker** oder die **Saccharose** (*saccharum* = Zucker) $C_{12}H_{22}O_{11}$, findet sich im Saft der Runkelrübe, des Zuckerrohrs, der Zuckerrübe und vieler anderer Pflanzen. *West-Ost-Indien*

Die Darstellung aus der Runkelrübe geschieht durch Auslaugen der Runkelrübenschnitzel mittels des Diffusionsverfahrens, Scheiden des Saftes durch gelöschten Kalk, Saturieren desselben mit Kohlendioxyd, bezw. Schwefeldioxyd, Filtrieren durch Filterpressen und Eindampfen im Vakuum.

Zu dem Zwecke werden die eingesammelten und von den anhaftenden Erdmassen gereinigten Rüben mittels eigener Maschinen in dünne Schnitzel geschnitten und in stehende eiserne Zylinder, sogenannte Diffuseure, gebracht, von denen zehn und mehr durch Übersteigrohre miteinander zu einer Batterie vereinigt sind. In diesen Diffuseuren findet die Auslaugung in der Weise statt, daß das frische Wasser zunächst zu fast ausgelaugten Schnitzeln gelangt und in der Folge bei fortschreitender Konzentration auf weniger ausgelaugte, also im letzten auf frische Schnitzel stößt. Während des Durchströmens des Saftes findet auch dessen Erwärmung durch eingeschaltete Röhrenkalorisatoren statt. Der so gewonnene und vorgewärmte Zuckersaft wird nun in den Scheidepfannen mit Kalkmilch oder gebranntem Kalk gemischt, um ihn von seinen Verunreinigungen, wie Pflanzeneiweiß, organische und anorganische Säuren, zu befreien, welchen Vorgang man als Scheidung bezeichnet. Da ein Teil des Zuckers sich mit dem Kalziumhydroxyd zu Kalziumsaccharaten vereinigt, wird zur Gewinnung dieses Zuckersaftes Kohlendioxyd eingeleitet; dieser Vorgang heißt Saturation. In der Regel folgt noch eine Saturation mit Schwefeldioxyd, da dieses nicht bloß das Kalzium als fast unlösliches Kalziumsulfid ausfällt, sondern gleichzeitig auch entfärbend wirkt. Nachdem auf diese Weise der Kalk ausgefällt ist, wird der Saft durch Filterpressen, früher fast ausnahmslos durch Knochenkohlenfilter, gereinigt, in eigenen (Robertschen) Verdampfungsapparaten zum Dicksaft eingedampft, nochmals durch Filterpressen filtriert und dann das sogenannte Klärsel im Vakuum zur körnigen und dickflüssigen Füllmasse eingedampft.

Aus der so dargestellten Füllmasse wird entweder Rohrzucker oder (wie in manchen Fabriken unserer Monarchie und des deutschen Reiches) Verbrauchszucker hergestellt.

Zu diesem Zwecke gelangt die Füllmasse in eiserne Kasten, wo die Kristallisation vor sich geht; dann kommt sie in Maischmaschinen

und endlich in Schleudermaschinen, durch welche der noch anhaftende Sirup von der Kristallmasse abgeschleudert wird.

Der so gewonnene Rohzucker wird in den Zuckerraffinerien nochmals aufgelöst, durch Knochenkohle filtriert, im Vakuum zur Füllmasse eingedampft und diese dann in die Brot- oder Hutform gebracht.

Aus der zuletzt hinterbleibenden, unkristallisierbaren Mutterlauge, der Melasse, wird der Zucker noch durch Darstellung von Verbindungen mit Strontiumhydroxyd und Zerlegung derselben durch Kohlendioxyd (Strontianverfahren) oder durch Osmose gewonnen.

Der bei der Reinigung des Zuckersaftes gewonnene Scheideschlamm wird wegen seines Gehalts an Kaliumsalzen als wertvoller Dünger verwendet.

Folgende Tabelle mag das ganze Verfahren veranschaulichen.

Rohzuckerfabrikation.

Rüben *(Schnitzel)*

1. Rübensaft in den Diffuseuren gewonnen. Erschöpfte Schnitzel.
- ↓
2. Scheidung durch Kalk und Saturation mit CO_2 .
- ↓
3. Filtration durch Schlammpressen.
- ↓
4. Scheidung durch Kalk und Saturation mit CO_2 .
- ↓
5. Filtrieren durch Filterpressen.
- ↓
6. Saturation mit SO_2 .
- ↓
7. Filtrieren durch Filterpressen.
- ↓
8. Bereitung des Dicksaftes in den Verdampfungsapparaten.
- ↓
9. Bereitung der Füllmasse in den Vakuumapparaten.
- ↓
10. Kristallisation, Maischen und Ausschleudern.

I. Rohzucker. Sirup.

↓

Verkochen desselben im Vakuum, Auskristallisieren etc.

II. Rohzucker. Sirup. neuerdings verkocht u. s. w.

↓

III. Rohzucker. Melasse.

Aus dem Zuckerrohr wird der Saft durch Auspressen gewonnen, mit Kalk versetzt und in eisernen Pfannen aufgeköcht. Der an der Oberfläche sich ansammelnde Schaum wird abgeschöpft, der Saft abgezogen und entweder in kleineren, offenen Pfannen bis zum Fadenziehen eingeköcht oder im Vakuumapparat bis zur Sirupdicke, der sog. Moskovade, verköcht. Die Raffinerie geschieht meistens wie beim Rübenzucker.

Die Rohrzuckermelasse wird häufig in Gärung versetzt und liefert destilliert den echten Rum.

Der Rohrzucker bildet große monokline Prismen, den sogenannten Kandiszucker; er ist in $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes Wasser löslich und leuchtet beim Schlagen im Dunkeln. Bei 160°C . schmilzt er und bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker); bei stärkerem Erhitzen verwandelt er sich in eine braune Masse, Karamel oder Zuckercouleur, und endlich in Kohle. Beim Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt er sich in gleich viel Moleküle Dextrose und Lävulose, den sogenannten Invertzucker. (Honig besteht hauptsächlich aus natürlichem Invertzucker). Dadurch, daß er durch konzentrierte Schwefelsäure verkohlt wird, die Fehlingsche Lösung erst nach der Inversion reduziert und nicht direkt gärungsfähig ist, unterscheidet er sich leicht von der Dextrose. Mit Kalzium- und Strontiumoxyd bildet er verschiedene Saccharate, z. B. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{CaO}$; $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3\text{CaO}$. Aus diesen Saccharaten kann der Zucker durch Kohlendioxyd wieder gewonnen werden.

Der Rohrzucker wird hauptsächlich zum Versüßen der Speisen und Getränke, zum Konservieren von Früchten u. dgl. verwendet.

+ 2. Der **Milchzucker**, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$, oder die Laktose (lac = Milch) kommt in der Milch und nur äußerst selten im Pflanzenreiche vor. Man gewinnt ihn durch Eindampfen der von der Milch nach dem Entfernen des Fettes (Rahms) und Käsestoffes übrig bleibenden süßen Molke bis zur Kristallisation.

Er bildet harte, rhombische Prismen, die wenig süß schmecken und in Wasser weniger löslich sind als der Rohrzucker; seine Lösung ist stark rechtsdrehend. Durch reine Hefe wird er nicht in Gärung versetzt, wohl aber durch Spaltpilze, wobei stets Alkohol und Milchsäure entstehen. Gewisse Fermente erregen die Milchsäuregärung, worauf das Sauerwerden der Milch beruht. Er ist im stande, beim Kochen die Fehlingsche und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung zu

reduzieren, und geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Galaktose (einer Hexose, die bei 168° C. schmilzt) und Dextrose über.

3. Die **Maltose** oder der Malzzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht aus der Stärke des Gerstenkorns beim Keimen durch den Einfluß der Diastase, d. i. eines ungeformten Ferments, das sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten bildet.

Die Maltose ist direkt durch Hefe vergärbbar, reduziert beim Kochen Fehlingsche und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und liefert bei der Hydrolyse zwei Moleküle Dextrose.

C. Zellulosegruppe ($C_6H_{10}O_5$)_n.

Die Verbindungen dieser Gruppe kommen hauptsächlich im Pflanzenreiche, weniger im Tierreiche vor und sind als Anhydride der Glukosen zu betrachten, weil sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten unter Wasseraufnahme in Glukosen, beziehungsweise auch Maltose gespalten werden. Die Molekularformel der hierher gehörigen Verbindungen dürfte ein Vielfaches der Formel $C_6H_{10}O_5$ sein. Sie sind meistens amorph und geschmacklos, wodurch sie sich von den verschiedenen Zuckerarten unterscheiden.

Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Zellulose, die Stärke, das Dextrin, Arabin und Bassorin.

1. Die **Zellulose** oder der Zellstoff kommt als Zellwand in den Pflanzen vor und bildet ihre feste Grundlage. Meistens enthält sie noch Farbstoffe, Kieselsäure, Kalksalze u. dgl. *Schwefelsäure*

Nahezu reine Zellulose haben wir nur in der Baumwolle und im Hollundermark. Wir verwenden daher am besten Baumwolle oder schwedisches Filtrierpapier zur Darstellung von chemisch reiner Zellulose, indem wir diese Stoffe nach und nach mit Kalilauge, Salzsäure, Flußsäure, Wasser, Alkohol und Äther behandeln, wodurch die Beimengungen ausgezogen werden, während die Zellulose zurückbleibt.

Sie ist ein weißes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver, das in ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung — Schweitzers Reagens — löslich ist und aus der Lösung, die linksdrehend ist, durch Säuren wieder gefällt wird (Versuch).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Dextrin und Dextrose. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt sie bei kurzer Einwirkung in eine amorphe Masse, Amyloid genannt, das durch Jod blau gefärbt wird; dauert die

Einwirkung länger, so verwandelt sich die Zellulose in Dextrin. Das Pergamentpapier ist ein durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes Papier (Versuch), das z. B. bei der Dialyse, d. i. Trennung gelöster kristallisierbarer Verbindungen von amorphen, gallertartigen Stoffen durch eine Membran, verwendet wird.

Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Zellulose in Salpetersäureester verwandelt und zwar entsteht je nach der Intensität der Einwirkung das Pyroxylin oder die Schießbaumwolle, ein in Alkohol-Äther unlöslicher, sehr explosiver Körper, der als Sprengmittel Verwendung findet, oder die Kollodiumwolle, ein in Alkohol-Äther löslicher und minder explosiver Körper, der weniger Salpetersäureradikale enthält und in der Photographie sowie, mit ätherischer Jodoformlösung versetzt, als Wundverschluß gebraucht wird, weil beim Verdunsten des Lösungsmittels ein dünnes, durchsichtiges Häutchen zurückbleibt.

Aus der Schießbaumwolle erhält man durch Behandeln mit Azeton eine gallertartige Masse, die nach dem Trocknen das rauchschwache Pulver liefert.

Aus der Kollodiumwolle wird durch Zusammenknüeten mit Kampfer ein feuergefährlicher Stoff, das Zelluloid, gewonnen, das ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Hartgummi, sich auch färben läßt und zu Kämmen, Schmuckgegenständen, Manschetten, Kragen u. dgl. m. verarbeitet wird.



Zur Papierfabrikation verwendet man jetzt hauptsächlich die Holzfaser und zwar größtenteils von Nadelhölzern, weniger von Laubhölzern, weil jene längere Fasern geben. Das vorher ausgesuchte und durch Raspelmaschinen und eigene Mühlen verkleinerte Holz wird zu dem Zwecke in eigenen Apparaten durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge (Natronzellulose) unter einem Drucke von 10 Atmosphären, oder aber mit einer Lösung von Kalziumbisulfit (Sulfitzellulose) unter einem Drucke von 4—5 Atmosphären von den inkrustierenden Stoffen befreit.

2. Die **Stärke**, Amylum, findet sich besonders in den unterirdischen Stengelteilen der Pflanzen, den Knollen, Wurzelstöcken und Zwiebeln sowie in den Samenkörnern aufgespeichert.

Man bereitet die Stärke aus den Kartoffeln, die bei 20% Stärke enthalten, aus dem Weizenmehl, das bei 60% Stärke enthält, oder aus dem Reismehl, das bei 75% Stärke enthält.

Kartoffelstärke bereitet man durch Zerreiben von gewaschenen Kartoffeln und Auswaschen des erhaltenen Breies mit Wasser

auf einem Sieb; das Wasser nimmt die Stärkekörner mit, während die Zellulose zurückbleibt. Die Kartoffelstärke bildet Körner von 0.06—0.1 mm Durchmesser, die meist eiförmig sind und eine Schichtung mit exzentrisch gelegenen Kern besitzen.

Weizenstärke bereitet man durch Anrühren des Weizenmehls mit Wasser zu einem zähen Teig und nachheriges Auswaschen desselben mit Wasser auf einem Sieb; das Wasser nimmt auch hier wieder die Stärke mit, während der Kleber zurückbleibt. Die Körner der Weizenstärke sind viel kleiner, von 0.02—0.03 mm im Durchmesser, kreisrund mit konzentrisch gelagertem Kern, aber weniger deutlicher Schichtung.

Reisstärke bereitet man durch Vermengen von gebrochenen Reiskörnern mit $\frac{1}{2}$ —1% iger Natronlauge und Mahlen der Mischung zwischen Mühlsteinen unter öfterer Erneuerung der Natronlauge. Sobald die Körner gut zermalmt sind, wird der Brei in Quirlbottichen abgeschwemmt und wie bei den zwei früher genannten Stärkearten die gewonnene Stärke durch Schleudermaschinen ausgeschleudert und dann getrocknet. Die Reisstärke hat sehr kleine, gleichartige, scharfkantige Körner, die einen Spalt in der Mitte besitzen und zuweilen noch zu größeren, eiförmigen Konglomeraten vereinigt sind. Fig. 18: Kartoffelstärke, Fig. 19: Weizenstärke und Fig. 20: Reisstärke.



Fig. 18.



Fig. 19.



Fig. 20.

Die Stärke ist ein weißes Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich ist; beim Kochen mit Wasser quellen ihre Körner auf und zergehen schließlich zu einer schleimigen, durchscheinenden Masse, dem Kleister. Sowohl die Stärkekörner als auch der Stärkekleister werden von Jod blau gefärbt, wodurch Stärke leicht nachgewiesen werden kann, zumal die Blaufärbung beim Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint.

Erhitzt man Kleister bei erhöhtem Druck (etwa bis zu 3 Atm.), so entsteht die lösliche Stärke; beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Dextrin und Dextrose, während Diastase die Stärke in Dextrin und Maltose verwandelt. Durch Erhitzen für sich bis auf 160° C. oder mit 2% iger Salpetersäure bis auf 110° C. entsteht das Dextrin.

Die Stärke findet Verwendung als Kleister zum Kleben, Steifen der Wäsche, Verdicken der Beizen u. s. w.

3. Das **Dextrin** oder Stärkægummi entsteht, wie bereits weiter oben angegeben wurde, aus der Stärke durch Erhitzen oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung der Diastase. Es bildet eine farblose bis braune gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist; diese Lösung lenkt die Polarisations-ebene nach rechts ab.

Das Dextrin vermag wohl, die Fehlingsche Lösung zu reduzieren, ist aber nicht direkt gärungsfähig, kann jedoch nach längerer Einwirkung von Diastase durch Hefe in Gärung versetzt werden (Branntweinmaische).

Man verwendet es allgemein statt des kostspieligeren Arabins als Klebemittel.

4. **Arabin** oder arabisches Gummi bildet sich während der Regenzeit, d. i. vom Juli bis Oktober, in mehreren in Arabien, Ägypten und am Senegal wachsenden Akazienarten, ganz besonders in der Rinde von *Acacia verek*, fließt dann in der darauf folgenden trockenen Jahreszeit aus der gesprungenen Rinde aus und trocknet an der Luft zu einer gelblichweißen, glasartigen Masse ein.

Es ist im Wasser zu einer klaren, klebrigen Flüssigkeit löslich, welche die Polarisations-ebene nach links ablenkt und aus der das reine Arabin durch Salzsäure ausgefällt wird. Das Arabin besteht aus mehreren, einander ähnlichen Verbindungen, von denen die einen beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Dextrose, die anderen Arabinose, $C_5H_{10}O_5$, geben.

Wassergummi 5. Das **Bassorin** oder der Pflanzenschleim bildet den Hauptbestandteil des Tragantgummis und Bassoragummis sowie des Kirsch- und Pflaumengummis, die zugleich noch Arabin enthalten. Es findet sich auch in den Knollen und Wurzelstöcken verschiedener Pflanzen, wie der Eibischpflanze, des Knabenkrautes u. dgl. m. Während es im Wasser bloß zu einer klebrigen, schleimigen Flüssigkeit aufquillt, löst es sich leicht in Alkalien. Es findet ähnlich dem Arabin als Klebe-, Steifungs- und Verdickungsmittel und auch in der Medizin Verwendung.

Gärung.

Unter Gärung versteht man im allgemeinen die langsame Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen durch Fermente, wobei in der Regel eine Gasentwicklung und Erwärmung zu beobachten ist.

Diese Zersetzung wird entweder durch Mikroorganismen, besonders solche, die den Pilzen angehören, oder durch ungeformte Fermente, Enzyme, hervorgerufen. Zu den letztgenannten gehören z. B. die Diastase der gekeimten Gerste, das Emulsin der bitteren Mandeln, das Invertin der Hefe, das Lab des Kälbermagens, das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse, u. s. w.

Die Mikroorganismen sind entweder Schimmel-, Spalt- oder Hefepilze und bewirken je nach ihrer Natur verschiedene Zersetzungen, indem der eine von ihnen z. B. den Zucker hauptsächlich in Alkohol und Kohlendioxyd, der andere wieder dieselbe Substanz in Milchsäure, beziehungsweise Buttersäure zersetzt.

Dementsprechend unterscheidet man eine alkoholische oder geistige Gärung des Zuckers, eine Essigsäuregärung, eine Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, faulige Gärung u. dgl. m.

1. Geistige Gärung.

Bei der geistigen oder alkoholischen Gärung zerfallen 94 bis 95% des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd; gleichzeitig entstehen 2.5 bis 3.6% Glycerin und 0.4 bis 0.7% Bernsteinsäure. Außerdem bildet sich noch Fuselöl.

(Ursache und Bedingung der geistigen Gärung siehe Seite 30!)

Die geistige Gärung kommt hauptsächlich bei der Weinbereitung, Bierbrauerei und Spirituserzeugung in Betracht.

a) Wein.

Der Wein ist das aus Traubensaft durch alkoholische Gärung bereitete Getränk und enthält im Mittel 9—12% Alkohol, 1.5 bis 2% Extraktstoffe (d. s. Farbstoffe, organische Säuren und Salze, die teils aus den Schalen der Beeren, teils aus den Kämmen ausgezogen wurden — extráho = ich ziehe aus), einige Bruchteile von Prozenten an Zucker, 0.4—1.0% freie Säuren, als Weinsäure gerechnet (Äpfel-, Wein-, Trauben-, Gerb-, Bernstein-, Essig-, Buttersäure u. a.), 0.15 bis 0.2% Mineralstoffe, dann Farbstoffe, Bouquetstoffe etc. Der Hauptbestandteil ist das Wasser.

Die Gärung des im Traubensaft enthaltenen Zuckers verursacht die Weinhefe, *Saccharomyces ellipsoideus*, die auf den Weintrauben (Beeren und Kämmen) und in der Luft enthalten ist.

Man unterscheidet Hauptgärung und Nachgärung oder Jungweingärung. Die Hauptgärung dauert 3—14 Tage und länger

und geht oftmals unter stürmischer Kohlendioxydentwicklung vor sich. Die Nachgärung, bei welcher der noch nicht vergorene Traubenzucker des jungen Weines vergärt, geht völlig geräuschlos vor sich und dauert einige Monate, je nach der Temperatur. Die Nachgärung macht daher den Wein alkoholreicher und verursacht dadurch die nahezu vollständige Ausscheidung des Weinstein.

Auf die Gärung folgt das Lagern und Reifen, das hauptsächlich ein Oxydationsprozeß der im Weine enthaltenen Eiweißstoffe ist.

Die Naturweine werden öfters kunstgerecht behandelt; man nennt das die Weinverbesserung. Dazu gehört: 1. das Verschneiden, d. i. Mischen von verschiedenen Wein- oder Mostsorten; 2. das Chaptalisieren (Chaptal 1800), d. i. Abstumpfen der freien Säure des Mostes bei einem Mehrgehalt von 0.6% mit Marmorstaub und Zusetzen von Rohrzucker bis zum Normalgehalt; 3. das Alkoholisieren, d. i. Zusatz von 1—2% Weinspiritus oder gut gereinigtem Kartoffelspiritus; das Gallisieren (nach Gall), d. i. Verdünnen des sauren Mostes mit Wasser nebst Zusatz von Zucker, und 5. das Petiotisieren, d. i. Vergärenlassen von Zuckerwasser über den nach dem Pressen zurückbleibenden Trester, wodurch man die Tresterweine oder Nachweine erhält.

Die Krankheiten des Weines rühren meistens von der Entwicklung fremder Pilze her und man bezeichnet sie demnach als das Sauerwerden (durch den Essigpilz), das Kuhn oder Kahmigerwerden (Kahmpilze), das Umschlagen (ein Fäulnisprozeß, erregt durch einen dem Milchsäureferment sehr ähnlichen Spaltpilz), das Zäh- oder Langwerden (Folgen der sogen. schleimigen Gärung), das Bitterwerden u. s. w.

Dem kann durch das Haltbarmachen entgegengewirkt werden und das geschieht entweder durch das Pasteurisieren (Erwärmen des Weines auf 60°), durch das Abziehen des Weines in geschwefelte Fässer, durch Zusatz von Salizylsäure u. dgl. m.

Neben den Naturweinen gibt es auch sehr viele Kunstweine, unter denen besonders der Schaumwein oder Champagner zu erwähnen ist. Diesen bereitet man durch nochmaliges Gärenlassen eines mit Zucker versetzten Weines oder durch Einpressen von Kohlendioxyd in reife, mit Likör versetzte Weißweine. In beiden Fällen wird noch Aroma zugesetzt.

Aus dem Saft verschiedener Früchte, wie Äpfel, Birnen, Johannisbeeren, Heidelbeeren u. dgl. m. werden Obstweine, aus der Milch durch ein Pilzgemege, das in den sogen. Kefirknollen enthalten ist, wird der Milchwein oder Kefir gewonnen.

b) Bier.

Bier ist ein aus Malz, d. i. gekeimter Gerste, unter Zusatz von Hopfen bereitetes alkoholisches Getränk, das sich noch in Nachgärung befindet.

Das Bier hat im Mittel ein spez. Gewicht von 1·016 g, enthält 2·82—7·88 % Alkohol (gewöhnlich 2·8—4·0 %) und 4·2—10·7 % Extraktstoffe.

Die Bierfabrikation zerfällt in drei Perioden:

1. Malzbereitung, d. i. Keimenlassen der Gerste und das Darren;
2. Herstellung der Würze und
3. Gärung und Lagern des Bieres.

Die Malzbereitung hat unter anderm den Zweck, durch Keimenlassen der Gerste die Diastase zu erzeugen, welche die Stärke in Maltose und Dextrin umwandelt. Sobald der Blattkeim aus dem Korn auszubrechen droht, muß das Keimen unterbrochen werden, was durch das Darren, d. i. Ausbreiten des sogen. Grünmalzes auf mäßig warmen Trockenböden oder Trocknen bei höherer Temperatur (50—100 ° C.) geschieht.

Die Herstellung der Würze umfaßt drei Operationen:

- a) das Maischen, d. i. Mischen des zerkleinerten Malzes mit Wasser und Erhitzen bis zur Verzuckerung (70 ° C.);
- b) Kochen und Hopfen der Würze;
- c) deren Abkühlung bis auf + 5 ° C. bei der Untergärung oder nur bis auf 12—15 ° C. bei der Obergärung.

Bei der Gärung der Bierwürze unterscheidet man wieder Haupt- und Nachgärung.

Die Hauptgärung wird durch Zusatz von Bierhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) zur Würze eingeleitet und verläuft in offenen Gärbotichen, gewöhnlich bei einer Temperatur von 5—6 ° C. in 10 bis 12 Tagen (Untergärung, weil sich die Hefe am Boden ansetzt), oder bei 10—15 ° C. in 2—3 Tagen (Obergärung, weil die Hefe sich zum Teil oben ansetzt). Dabei zerfällt die Maltose unter Wasseraufnahme zum größten Teil in Alkohol und Kohlendioxyd, während ein kleiner Teil erst beim Lagern, das in ausgepichteten und gut verstopften

Fässern erfolgt, vergärt, weil das Bier sich während des Konsums in langsamer Nachgärung befinden muß.

c) *Spiritus.*

Während Wein und Bier bereits im Altertume bekannt waren, wurde der Spiritus erst im 8. Jahrhundert von den Alchemisten durch Destillation gegorener Flüssigkeiten gewonnen, also so, wie dies noch heute geschieht.

Der ziemlich stark mit Wasser verdünnte Alkohol heißt noch heute „Branntwein“ und enthält 30—40 % Alkohol, während der konzentrierte „Weingeist oder Spiritus“ genannt wird. Dieser wird aber nicht bloß durch Destillation, sondern auch mit Hilfe von wasserentziehenden Mitteln, als K_2CO_3 , CaO, BaO u. s. w., derart konzentriert, daß man einen 98—99 %igen Alkohol erhält.

Anfangs war er hauptsächlich für chemische und pharmazeutische Zwecke bestimmt; heute ist er leider hauptsächlich ein Genußmittel geworden.

Die Rohstoffe, aus denen jetzt Spiritus gewonnen wird, sind 1. stärkemehlhältige, 2. solche, die Rohrzucker oder Invertzucker, und 3. wohl auch solche, die fertigen Alkohol enthalten.

Zu den stärkemehlhältigen Rohstoffen gehören die Kartoffeln und das Getreide, nämlich Roggen, Mais, Reis und Buchweizen.

Zu den zuckerhältigen Rohstoffen gehören die Zuckerrübe (namentlich in Frankreich), die Melasse (Rum) und in Nordamerika die Zuckerhirse, die viel Invertzucker enthält.

Alkoholhältige Rohstoffe sind namentlich die zerquetschten und vergorenen Stein- und Obstfrüchte, Beerenfrüchte, sowie fertiger Wein (Kognakgewinnung) oder vergorene Trester.

Die stärkemehlhältigen Rohstoffe müssen zuerst gemaischt werden (meistens Grünmalz, seltener Säuren), wodurch die Stärke in Zucker verwandelt wird; hierauf folgt die Einleitung der Gärung durch besonders gezüchtete Kunsthefe, dann die Destillation durch die jetzt meistens in Betrieb stehenden Kolonnenapparate, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten, und endlich das Raffinieren des Rohspiritus.

Anschließend möge der chemische Vorgang, der bei der Brot-erzeugung stattfindet, erwähnt werden.

Das mit Wasser, manchmal unter Milchezusatz zu einem Teig angerührte Mehl wird bei der Erzeugung von Weißbrot mit Hefe,

bei der Erzeugung von Schwarzbrot mit Sauerteig, d. i. einem teilweise in geistiger, teilweise in saurer Gärung begriffenen Teig, versetzt. Ein Teil des Stärkemehls wird dadurch invertiert und dann in Alkohol und Kohlendioxyd verwandelt. Jener entweicht, während dieses den Teig auftreibt, das sogen. Aufgehen desselben bewirkt; durch das Backen wird die Gärung unterbrochen, das Kohlendioxyd ausgetrieben und das Brot genießbar gemacht.

2. Essigfabrikation.

Bei der sogen. Essigsäuregärung, die anlässlich der Darstellung der Essigsäure aus verdünntem Alkohol (Seite 35) eingehend besprochen wurde, wird der verdünnte Alkohol durch den Essigpilz (*Mycoderma aceti*) in Essigsäure verwandelt.

Der Essigpilz bildet meist rundliche oder eiförmige Zellen von 0.001—0.003 mm Durchmesser, die oft zu Fäden aneinander gereiht sind; er gedeiht am besten bei einer Temperatur von 18—30° C. in verdünnter Essigsäure mit Nährstoffen (anorganischen Salzen), während er gegen andere Säuren sehr empfindlich ist. Er benötigt wie die Hefe unbedingt den Sauerstoff.

3. Milchsäuregärung.

Bei der Milchsäuregärung wird Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker, Gummi oder Stärke durch einen stäbchenförmigen Pilz (Milchsäurebakterien) in Milchsäure zerlegt. Diese Gärung findet aber nur statt, wenn die Zuckerlösung nahezu neutral reagiert, was durch Zusatz von Kreide oder Zinkoxyd erreicht wird; sie geht am besten bei einer Temperatur von 35—45° C. vor sich.

4. Buttersäuregärung.

Die Buttersäuregärung tritt meistens durch die Einwirkung eines Spaltpilzes (*Bacillus subtilis*) auf Zucker oder Stärke bei Gegenwart von Zinkoxyd oder Kalziumkarbonat auf. Zunächst entwickelt sich Milchsäure, die bei längerem Stehen über 30° C. unter Wasserstoffentwicklung in Buttersäure und Kohlendioxyd zerfällt; deshalb kann man die Buttersäuregärung als die Fortsetzung der Milchsäuregärung ansehen.

5. Faulige Gärung.

Die faulige Gärung entsteht auch durch einen Pilz, *Bacterium termo*.

Die sogen. schleimige Gärung ist keine eigentliche Gärung, sondern eine Wucherung von Bakterien, die leicht Gallerte bilden.

III. Gruppe.

Cyanverbindungen.

Auf Seite 65 hörten wir, daß aus dem Ammoniumoxalat beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5) das Cyangas oder Dicyan, $CN \cdot CN = C_2N_2$, entsteht. Dieses verhält sich in mancher Beziehung analog den Halogenelementen, indem z. B. Kalium ebenso wie im Chlorstrom zu Kaliumchlorid in einer Atmosphäre von Cyangas unter Bildung von Kaliumcyanid verbrennen kann, oder indem beim Einleiten von Cyangas in Kalilauge das Kaliumcyanid, KCN, neben Kaliumcyanat, $CNOK$, wie beim Einleiten von Chlor in Kalilauge das Kaliumchlorid neben Kaliumhypochlorit entsteht.

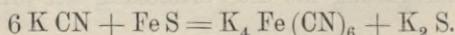
Außer den genannten Verbindungen existieren noch zahlreiche andere Cyanverbindungen, die sich wie jene aus einem komplex gebauten Cyanid, dem **Ferrocyankalium** oder **Kaliumferrocyanid**, $K_4Fe(CN)_6$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt, darstellen lassen. Aus diesem Grunde wollen wir zuerst dieses Salz näher kennen lernen.

Man stellt es im Großen dar, indem man rohe Pottasche mit Eisenspänen und tierischen, stickstoffhaltigen Abfällen, wie Blut, Haaren, Horn, Leder, u. s. w., in eisernen rotierenden Kesseln zusammenschmelzt, die erkaltete Schmelze mit Wasser auslaugt und die Lauge auskristallisieren läßt.

Dabei gehen folgende chemische Prozesse vor sich:

1. bilden sich beim Schmelzen der erwähnten Substanzen Kaliumcyanid, KCN, und Schwefeleisen, FeS, und zwar das Cyankalium aus dem Kohlenstoff und Stickstoff der tierischen Substanzen und dem Kalium der Pottasche, während ein Teil des Stickstoffs als $\frac{2}{3}$ Ammoniak entweicht; das Schwefeleisen aus dem Schwefel der tierischen Substanzen und den Eisenspänen.

2. wirken diese zwei gebildeten Körper beim Auslaugen der Schmelze aufeinander ein und es entsteht das Kaliumferrocyanid:



Durch Umkristallisieren kann das gelbe Blutlaugensalz gereinigt werden. Es ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus mit 3 Molekülen Kristallwasser in gelben, abgestutzten quadratischen Pyramiden; in Alkohol ist es aber unlöslich. Sowohl im trockenem als auch im aufgelösten Zustande ist es luftbeständig und wie die ihm

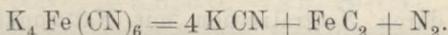
analog zusammengesetzten Verbindungen nicht giftig. Durch Erhitzen verliert es sein Kristallwasser, das bei 60° C. zu entweichen beginnt und bei 100° C. vollständig verschwindet, wobei das Salz seine gelbe Farbe verliert und weiß wird. Beim Liegen an der Luft nimmt das entwässerte Salz aus ihr Feuchtigkeit auf und wird wieder gelb.

In neuerer Zeit benutzt man allgemein als Rohstoff zur Darstellung des gelben Blutlaugensalzes die trockene Gasreinigungsmasse der Gasanstalten, die das bei der Leuchtgasbereitung entstandene Cyan größtenteils als Eisencyanide enthält.

Verhalten des gelben Blutlaugensalzes gegen verschiedene Einflüsse.

1. Gegen höhere Temperatur.

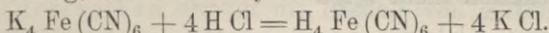
Wird das entwässerte gelbe Blutlaugensalz bei Luftabschluß geschmolzen, so zersetzt es sich in Cyankalium und Kohlenstoffeisen, während Stickstoff entweicht:



Das gebildete Cyankalium wird durch Filtration durch poröse Tontiegel oder durch Ausziehen mit 60%igem Alkohol in der Siedehitze vom Kohlenstoffeisen getrennt.

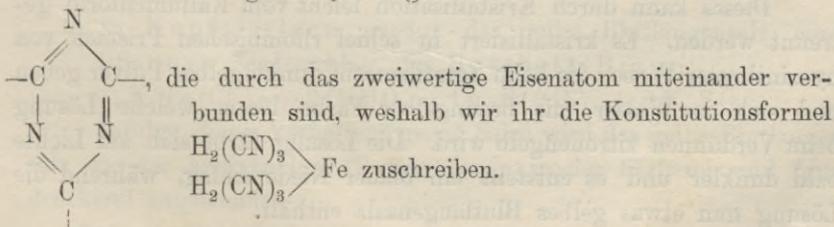
2. Gegen Säuren.

- a) Wird eine kaltgesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit konzentrierter, eisenfreier Salzsäure versetzt, so erhält man einen weißen, an der Luft rasch blau werdenden kristallinischen Niederschlag, die Ferrocyanwasserstoffsäure (Versuch):

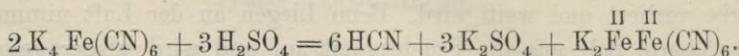


Der gebildete Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure wird bei Luftabschluß auf einer porösen Tonplatte getrocknet, hierauf in Weingeist gelöst und dann mit Äther ausgefällt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmeckt und reagiert stark sauer und kann nicht bloß essigsäure, sondern auch oxalsaure Salze zersetzen.

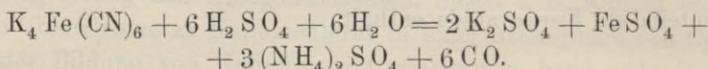
Zur Erklärung ihrer Konstitution nimmt man an, daß sie zwei dreiwertige Tricyanringe enthält:



- b) Erhitzt man ein Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure:



- c) Erhitzt man ein Gemenge von konzentrierter Schwefelsäure und gelbem Blutlaugensalz, so zersetzt sich dieses unter Kohlenoxydentwicklung:



- d) Wird endlich ein Gemenge von gepulvertem gelbem Blutlaugensalz und verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Eisenvitriollösung nicht mehr einen blauen, sondern einen dunkelgrünen oder schiefergrauen Niederschlag erzeugt, so kristallisiert beim Erkalten Salpeter aus und man erhält eine stark saure Lösung, den Nitroprussidwasserstoff, aus dem man durch Neutralisation mit Natriumkarbonat in der Wärme das Nitroprussidnatrium, $\text{Na}_2 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \text{O}$, erhält.

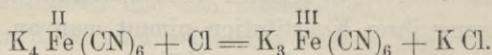
Das Nitroprussidnatrium kristallisiert in großen rhombischen Prismen von rubinroter Farbe und ist in Wasser leicht löslich.

Man benutzt seine Lösung zum Nachweise von Sulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle, mit denen es eine violette, ziemlich rasch verschwindende Färbung gibt, während es mit Schwefelwasserstoff diese Reaktion nicht zeigt.

3. Gegen Chlor.

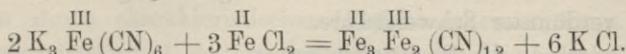
Leitet man in eine kaltgesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor ein, bis ein Tropfen der Lösung mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr erzeugt, so erhält man

Ferrieyankalium oder das rote Blutlaugensalz:

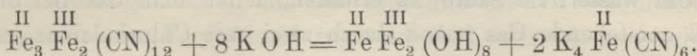


Dieses kann durch Kristallisation leicht vom Kaliumchlorid getrennt werden. Es kristallisiert in schiefer rhombischen Prismen von hyazinthroter Farbe, die beim Zerreiben ein dunkelgelbes Pulver geben und sich in Wasser mit braungelber Farbe lösen, welche Lösung beim Verdünnen zitronengelb wird. Die Lösung färbt sich am Lichte bald dunkler und es entsteht ein blauer Niederschlag, während die Lösung nun etwas gelbes Blutlaugensalz enthält.

Die Lösung des roten Blutlaugensalzes benutzt man zur Unterscheidung von Ferri- und Ferrosalzen. Es erzeugt in Ferrisalzen keinen Niederschlag, in Ferrosalzen hingegen einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbells Blau:



Das Turnbells Blau wird durch kochende Kalilauge blaugrau gefärbt, da es in gelbes Blutlaugensalz und Ferroferrihydroxyd zerlegt wird:



Sowohl das Turnbells Blau als auch das Berlinerblau werden als Malerfarben verwendet.

Durch eine Lösung von Bleinitrat erhält man aus dem roten Blutlaugensalze das Bleiferricyanid, $\overset{\text{III}}{\text{Pb}}_3 \overset{\text{III}}{\text{Fe}}_2 (\text{CN})_{12}$, und aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure die Ferricyanwasserstoffsäure:



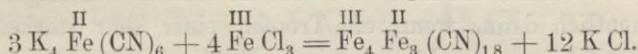
Die Ferricyanwasserstoffsäure kristallisiert in braunen Nadeln und hat einen sauren, zusammenziehenden Geschmack.

Sie enthält wie die Ferrocyanwasserstoffsäure zwei dreiwertige Tricyanringe, von denen der eine mit zwei, der andere mit einer Wertigkeit an das dreiwertige Eisenatom gebunden ist, weshalb wir

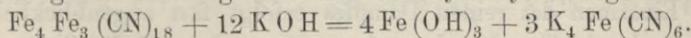
ihr die Konstitutionsformel $\begin{array}{l} \text{H} (\text{CN})_3 \\ \text{H}_2 (\text{CN})_3 \end{array} \gg \overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ geben.

4. Gegen Salze.

a) In Ferrisalzen erzeugt die Lösung von gelbem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, das Berlinerblau:

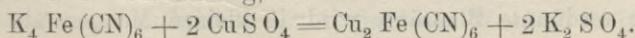


Das Berlinerblau wird durch kochende Kalilauge braun gefärbt, da es in gelbes Blutlaugensalz und Ferrihydroxyd zerlegt wird:



Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Oxalsäure mit blauer Farbe löslich.

b) In Kupfersalzen erzeugt das gelbe Blutlaugensalz einen braunen Niederschlag, das Hatchett-Braun:



Infolge dieses Verhaltens gegen Salze wird das gelbe Blutlaugensalz in der analytischen Chemie sowie in der Färberei und Zeugdruckerei angewendet.

Cyanwasserstoffsäure und deren Salze.

Die **Cyanwasserstoffsäure**, HCN, auch **Blausäure** genannt, erhielten wir durch Erhitzen eines Gemenges von gelbem Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure.

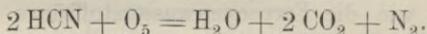
(Wiederhole die Reaktionsgleichung!)

Je nachdem man wasserfreie oder wasserhaltige Blausäure erhalten will, muß man das Verfahren ändern.

Um wasserfreie Säure zu erhalten, leitet man das bei obigem Prozeß entstehende Gas zuerst durch zwei mit Chlorkalzium gefüllte Trockenapparate, die in Wasser von 30° C. eingetaucht sind, und dann in eine mit einer Kältemischung umgebene Vorlage.

Will man hingegen wasserhaltige Blausäure erhalten, so leitet man das Gas direkt durch einen Kühlapparat in eine mit Wasser gefüllte Vorlage.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 26·5° C. siedet und bei — 15° C. zu einer weißen, faserigen Masse erstarrt. Sie ist leicht entzündlich und verbrennt mit violetter Flamme zu CO₂, H₂O und N:



Sie läßt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse mischen. Beim Mischen mit Wasser findet eine Temperaturerniedrigung und zugleich eine Verminderung des Volumens statt, die am größten ist, wenn gleiche Gewichtsteile beider gemischt werden. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sich die wasserfreie Blausäure sehr rasch unter Ausscheidung eines braunen Körpers und Bildung von ameisensaurem Ammonium. Besser hält sie sich in wässriger Lösung und namentlich dann, wenn ein Tropfen einer sehr starken Säure, z. B. Schwefelsäure, zur Lösung hinzugesetzt wird.

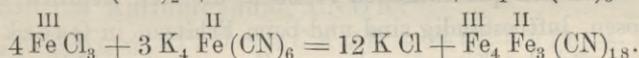
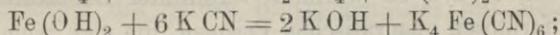
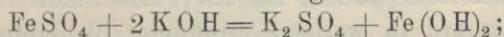
Die reine Blausäure ist eines der heftigsten Gifte, denn durch bloßes Einatmen des reinen Dampfes erfolgt fast augenblicklich der Tod, so wie ein Tropfen der reinen Säure, der auf die Zunge eines Hundes gebracht wird, diesen fast augenblicklich tötet; ebenso wirkt sie tödlich, wenn sie durch eine Verletzung ins Blut gelangt, weshalb man mit der reinen Säure nicht vorsichtig genug umgehen kann.

Die verdünnte Blausäure wird in kleinen Mengen als Medizin gegeben; ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, verursacht Schwindel und ein unangenehmes Kratzen im Schlunde. Als Gegengift verwendet man Ammoniak und Chlorgas, ohne ihre

Wirkung erklären zu können, denn Ammoniumcyanid und Chlorcyan sind ebenso giftig wie Cyanwasserstoff.

Die Blausäure ist in verschiedenen Medikamenten, wie Bittermandelwasser, Kirschchlorbeerwasser u. s. w. enthalten, worin man sie schon an ihrem charakteristischen Geruche erkennen kann. Sie ist ein Zersetzungsprodukt des in den Samen der Mandelgewächse enthaltenen Glykosids, des Amygdalins ($C_{20}H_{27}NO_{11}$).

Um die Blausäure in ihren Verbindungen sicher nachzuweisen, wird die wässrige Lösung mit Kalilauge und etwas Ferrosulfatlösung, der einige Tropfen Ferrichlorid zugesetzt sind, versetzt, umgeschüttelt, erwärmt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch bei Gegenwart von Blausäure ein dunkelblauer Niederschlag von Berlinerblau entsteht:



Ersetzt man den Wasserstoff der Blausäure durch Metalle, so entstehen daraus die Cyanide, die, wie eingangs erwähnt wurde, den Chloriden an die Seite gestellt werden können, die aber schon an feuchter Luft durch das darin enthaltene Kohlendioxyd nach und nach unter Entwicklung von Blausäure in Karbonate übergeführt werden.

Das wichtigste Cyanid ist das **Kaliumcyanid** oder Cyankalium, dessen direkte Synthese und dessen Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz uns bereits bekannt sind. Außerdem können wir es synthetisch noch auf andere Art erhalten, so z. B.:

wenn man Stickstoff über ein glühendes Gemenge von Kohle und Pottasche leitet: $N_2 + C_4 + K_2CO_3 = 2 KCN + 3 CO$; oder

wenn man Stickstoff oder Ammoniakgas gleichzeitig mit Kohlendioxyd über geschmolzenes Kalium leitet: $K_5 + N + 3 CO_2 = KCN + 2 K_2CO_3$ oder $K_5 + NH_3 + 3 CO_2 = KCN + 2 K_2CO_3 + H_3$, und endlich

wenn man Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd einleitet, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Cyankalium ausscheidet: $HCN + KOH = KCN + H_2O$.

Das Cyankalium kristallisiert in farblosen Würfeln, ist in Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfließlich, in absolutem Alkohol fast unlöslich und läßt sich unter Luftabschluß ohne Zersetzung schmelzen, ja sogar verflüchtigen, während es bei Luft-

zutritt oder bei Gegenwart von Metalloxyden in cyansaures Kalium, CNOK , übergeht, wobei die Metalloxyde reduziert werden. In wässriger Lösung ist es sehr unbeständig und verwandelt sich unter Ausscheidung einer braunen, amorphen Masse in ameisensaures Kalium und Ammoniak: $\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}\cdot\text{COOK} + \text{NH}_3$.

Man verwendet es in der analytischen Chemie beim Nachweis von Kadmium neben Kupfer durch Schwefelwasserstoff [das Kaliumkuprocyanid, $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$, wird durch H_2S nicht zersetzt], ferner in der Lötöhranalyse zur Reduktion von Metalloxyden sowie in der Photographie und Galvanoplastik, weil es mit den Cyaniden der Schwermetalle lösliche Doppelverbindungen bildet.

Das **Quecksilbercyanid**, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, erhält man durch Auflösen von Quecksilberoxyd in warmer, verdünnter Blausäure. Es kristallisiert in farblosen quadratischen Prismen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen, luftbeständig sind und beim Erhitzen in Quecksilber, Cyangas und das braune, polymere Paracyan zerfallen, weshalb es allgemein zur Darstellung des Cyangases verwendet wird.

Zur Darstellung des **Cyangases** verwendet man den abgebildeten Apparat, Fig. 22, und fängt das Gas über Quecksilber auf.

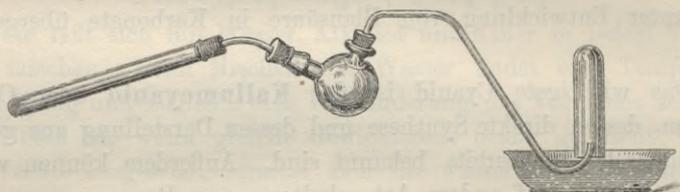
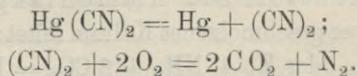


Fig. 21.

Angezündet verbrennt es mit rötlicher Flamme zu Kohlendioxyd unter Ausscheidung von Stickstoff:



Das Cyangas, C_2N_2 , ist ein farbloses, brennbares und sehr giftiges Gas von eigentümlich stechendem Geruche, der an den der bitteren Mandeln erinnert; es löst sich in 4·5 Raumteilen Wasser auf. Die wässrige Lösung ist sehr unbeständig, indem sich ein braunes Pulver, die Azulmsäure, ausscheidet, während in der Lösung dann neben Ammoniumkarbonat hauptsächlich Ammoniumoxalat, COONH_4 ,
|
 COONH_4 , enthalten ist. (Umkehrung des auf Seite 94 erwähnten

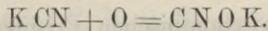
Prozesses). Bei einer Abkühlung bis zu -25° C. wird das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei weiterer Abkühlung bei -34.4° C. erstarrt.

In den Cyaniden kommt das einwertige zusammengesetzte Radikal $-C\equiv N$ oder $-N\equiv C$ vor, je nachdem der Stickstoff in ihnen drei- oder fünfwertig auftritt. Diejenigen Cyanide, die den dreiwertigen Stickstoff enthalten, heißen **normale** oder gewöhnliche Cyanide und sind mit denjenigen, die den fünfwertigen Stickstoff enthalten und als **Isocyanide** bezeichnet werden, isomer im engeren Sinne.

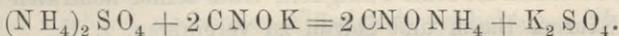
Cyanate oder Salze der Cyansäure.

Durch Erhitzen des gelben Blutlaugensalzes mit Metalloxyden erhält man das **Kaliumcyanat**, $CNOK$:

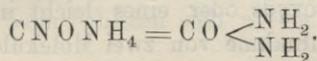
$K_4Fe(CN)_6 + 4PbO = 4CNOK + FeC_2 + 2Pb_2 + N_2$,
welches Salz auch durch Schmelzen des Cyankaliums unter Luftzutritt oder bei Gegenwart eines Metalloxyds erhalten wird:



Das **Ammoniumcyanat**, $CNONH_4$, entsteht durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Kaliumcyanat und bildet eine weiße, kristallinische Masse:

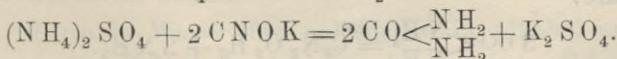
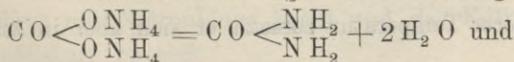


In wässriger Lösung verwandelt es sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch hingegen beim Erhitzen in den isomeren Harnstoff oder das Karbamid (Amid der hypothetischen Kohlen-säure):



Harnstoff, Cyanursäure, Cyansäure und Harnsäure.

Der **Harnstoff** kann außer aus dem Ammoniumcyanat auch durch Erhitzen des Ammoniumkarbonats auf 135° C. in zugeschmolzenen Glasröhren oder durch Kochen einer Mischung von Ammoniumsulfat und Kaliumcyanat (Wöhler im Jahre 1828) dargestellt werden. Die Prozesse verlaufen nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



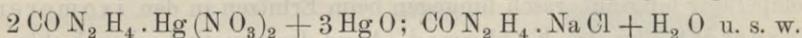
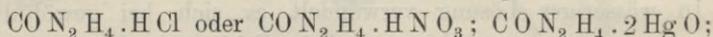
Die Trennung des Harnstoffs von dem gleichzeitig gebildeten Kaliumsulfat geschieht durch Eindampfen der gelösten Substanzen auf dem Wasserbade bis zur Trockene und Behandeln des Trockenrückstandes mit Alkohol, in dem der Harnstoff löslich, das Kaliumsulfat hingegen unlöslich ist.

Der Harnstoff kommt im Harn des Menschen (bis zu 30 g in der täglich abgeschiedenen Harnmenge), in jenem der Säugetiere, Vögel und einiger Reptilien sowie in einigen anderen tierischen Flüssigkeiten vor und entsteht durch Oxydation der im Organismus unbrauchbar gewordenen stickstoffhaltigen Verbindungen.

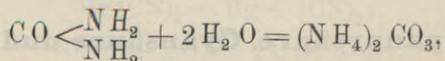
Man stellt ihn häufig aus dem Menschenharn dar, indem man diesen zu einem dünnen Sirup eindampft und dann mit Salpetersäure versetzt, wodurch man den schwer löslichen salpetersauren Harnstoff erhält, der durch Baryumkarbonat in Baryumnitrat und Harnstoff umgewandelt wird. Der Harnstoff wird dann durch Alkohol vom Baryumnitrat getrennt und durch Äther aus der alkoholischen Lösung ausgeschieden.

Er kristallisiert in rhombischen Prismen, ist in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich, in Äther hingegen unlöslich und hat einen bitter kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack.

Eigentümlich ist seine Fähigkeit, trotz seiner neutralen Reaktion sich mit Säuren, Basen und Salzen zu vereinigen, z. B.:



Die wässrige Lösung des Harnstoffs verwandelt sich bei Gegenwart eines Alkalihydroxyds oder eines leicht in Fäulnis übergehenden Körpers durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Ammoniumkarbonat:

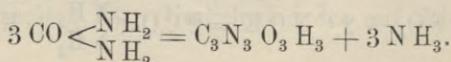


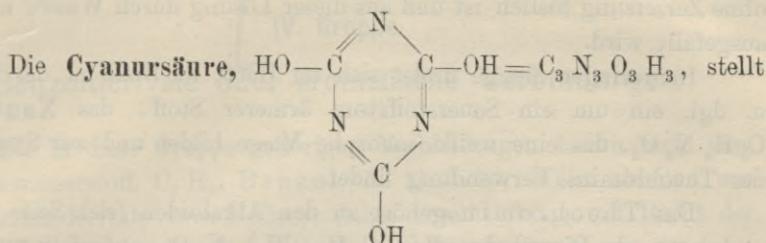
welcher Prozeß täglich beim Faulen des Urins vor sich geht.

(Entstehung des Geruchs!)

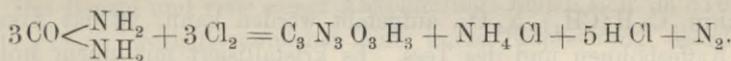
Beim Erhitzen bis auf 132° C. schmilzt der Harnstoff unverändert und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahligen, kristallinischen Masse.

Bei höherer Temperatur zersetzt er sich aber in Ammoniak und Cyanursäure:





man am bequemsten nach dem Wurtzschen Verfahren dar, indem man trockenes Chlorgas über geschmolzenen Harnstoff leitet, den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und behufs Reinigung die ungelöst gebliebene Cyanursäure in heißem Wasser löst und auskristallisieren läßt:

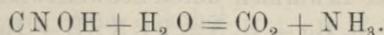


Die Kristalle der Cyanursäure verwittern an der Luft.

Beim Erhitzen über 150°C . verwandelt sich die Cyanursäure in die **Cyansäure**: $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 = 3\text{CNOH}$.

Es ist das die einzige Darstellungsweise der Cyansäure. Zu diesem Zwecke leitet man die Dämpfe in eine mit einer Kältemischung umgebene Vorlage, in der sie sich zu einer farblosen, beweglichen und stechend riechenden Flüssigkeit verdichten. Nimmt man die Vorlage aus der Kältemischung, so trübt und erhitzt sich die Cyansäure und geht bei kleinen Mengen unter Geräusch, bei größeren unter Explosionserscheinungen in die polymere, porzellanartige und geruchlose Masse, das Cyamelid, über, dessen Molekulargröße nicht bekannt ist und das beim Erhitzen sich wieder in Cyansäure verwandelt.

Die Darstellung der Cyansäure aus ihren Salzen durch verdünnte Säuren gelingt aus dem Grunde nicht, weil aus der Cyansäure durch die Einwirkung des Wassers sofort Kohlendioxyd und Ammoniak entstehen.



Die **Harnsäure**, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, findet sich im Harn der Fleischfresser, im Guano, in den Schlangensexkrementen u. s. w. und wird im Großen aus dem Guano oder aus den Schlangensexkrementen gewonnen, indem man diese mit Natronlauge kocht und das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Sie ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Äther unlösliches weißes Pulver, das in kalter konzentrierter Schwefelsäure

ohne Zersetzung löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt wird.

In geringer Menge findet sich im Harn, im Blut, in der Leber u. dgl. ein um ein Sauerstoffatom ärmerer Stoff, das **Xanthin**, $C_5H_4N_4O_2$, das eine weiße, amorphe Masse bildet und zur Synthese des Theobromins Verwendung findet.

Das Theobromin gehört zu den Alkaloiden (siehe Seite 137!) und kann als Dimethylxanthin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, aufgefaßt werden. Es kommt in den Kakaobohnen vor und bildet ein kristallinisches Pulver, das bitter schmeckt, in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und in seinem chemischen Verhalten sowohl als Base wie als Säure auftritt.

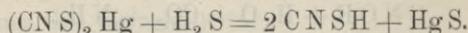
Das mit ihm verwandte Kaffein oder Tein, das als Trimethylxanthin, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, aufgefaßt werden kann, ist das Alkaloid der Kaffeebohnen und des Tees. Es kristallisiert mit einem Molekül Wasser in langen, seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind, sich aber ohne Zersetzung sublimieren lassen. In geringer Menge genossen, wirkt es anregend, in größerer Menge jedoch bewirkt es Herzklopfen und Schlaflosigkeit.

Sulfocyanate und Sulfocyan Säure.

Das **Sulfocyanalkalium**, CNSK, auch Rhodankalium oder Thiocyanalkalium genannt, erhalten wir durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit Schwefel und Pottasche oder von Cyankalium mit Schwefel: $KCN + S = CNSK$.

Es kristallisiert in farblosen, leicht zerfließlichen Prismen und gibt mit Ferriverbindungen eine tiefblutrote Färbung unter Bildung von Ferrithiocyanat, $(CNS)_3Fe$. nd
ig

Die **Sulfo-** oder **Thiocyan Säure**, CNSH, kann man bequem aus dem Quecksilbersalze, $(CNS)_2Hg$, darstellen, indem man dessen Lösung unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:



Sie ist eine ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich leicht zersetzt.

IV. Gruppe.

Benzolderivate oder aromatische Verbindungen.

Die in diese Gruppe gehörigen Verbindungen lassen sich vom Kohlenwasserstoff, C_6H_6 , Benzol, in ähnlicher Weise ableiten wie die Methanderivate vom Methan; daher kommt ihnen mit Recht der Name Benzolderivate zu, während der zweite Name, aromatische Verbindungen, wohl historisch, aber nicht sachlich begründet ist, da neben angenehm riechenden Verbindungen auch solche mit widerwärtigem Geruche hierher gehören.

Das Benzol und viele seiner Abkömmlinge finden sich im Steinkohlenteer, weshalb zunächst eine kurze Besprechung desselben folgen soll.

Der Teer, eine eigentümlich riechende und durch ihren Gehalt von 20 und mehr Prozent Kohlenstoff schwarz gefärbte Flüssigkeit, besitzt das spez. Gewicht von 1.1 bis 1.2 g und ist ein Gemenge folgender Bestandteile:

1. Kohlenwasserstoffe der Methanreihe von CH_4 bis $C_{27}H_{56}$ sowie der Äthylen- und Azetylenreihe, wovon jedoch die letztgenannten nur in geringer Menge vorkommen.

2. Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, wie Benzol, Toluol, Xylole, Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Anthrazen, Phenanthren u. dgl. m.

3. Phenole, wie Phenol, Kresole, Naphtole u. s. w.

4. Sulfide und zwar Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Merkaptane u. dgl. m.

5. Stickstoffverbindungen: Ammoniak, Methyl- und Äthylamine; Anilin; Pyridin, Chinolin, Akridin, Azetonitril u. s. w.

6. Säuren, nämlich Essigsäure und Benzoësäure in ganz geringen Mengen, sowie etwas Alkohol.

7. Pech, das die Hauptmasse des Teers bildet.

Um bei der Destillation des Teers das lästige Schäumen zu vermeiden, wird er durch längeres Lagern vom suspendierten Gaswasser getrennt. Die Destillation geschieht aus schmiedeeisernen Blasen mit nach innen gewölbtem Boden und gußeisernem Helm von ungefähr 20—30 Tonnen Inhalt. Die Destillationsprodukte werden in drei bis fünf Fraktionen nach dem Siedepunkte oder nach dem spez.

Gewicht und dem Aussehen aufgefangen. Dem Siedepunkte nach unterscheidet man folgende Fraktionen:

1. den Vorlauf bis 105°;
2. das Leichtöl bis 170°;
3. das Mittelöl bis 230°;
4. das Schweröl bis 270° und
5. das Anthrazenöl über 270°.

Die ersten zwei Fraktionen sind leichter, die anderen drei jedoch schwerer als das Wasser.

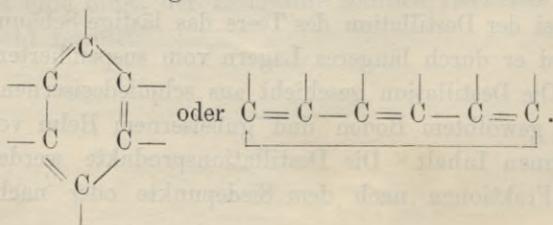
Das zurückbleibende dickflüssige Pech, das nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, wird durch eine Öffnung unten abgelassen und zu Steinkohlenziegeln (sog. Briketts), zu Firnissen, Lacken, Asphaltrohren u. dgl. verarbeitet.

Die folgende Tabelle enthält in übersichtlicher Darstellung die wichtigsten Produkte, die aus den einzelnen Fraktionen gewonnen werden:

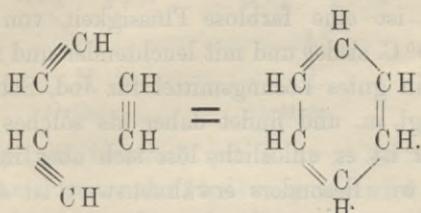
Steinkohlenteer.

Vorlauf und Leichtöl bis 170° destillierend			Mittelöl bis 230°		Schweröl bis 270°	Anthrazenöl über 270°		Pech
Vorlauf bis 70°	Roh- benzol bis 140°	Naphta 140° bis 170°	krist. u. flüssige Karbolsäure,	Naphtalin		Rohan- thrazen	Anthrazenöl	
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Vorlauf;	Roh- benzol;	Naphta;	Karbolsäure, kristall. u. flüssig;	Naphtalin;	Schweröl;	Rohan- thrazen;	Anthrazenöl;	Pech.

Das Charakteristische der Benzolderivate liegt in der ringförmigen oder zyklischen Bindung der darin enthaltenen sechs Kohlenstoffatome, welche Theorie von Kekulé aufgestellt und seither durch viele Untersuchungen unterstützt und befestigt wurde. Nach dieser Theorie sind die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd mit einer und zwei Wertigkeiten ringförmig untereinander verbunden, so daß jedes Kohlenstoffatom nur mehr eine freie Wertigkeit besitzt, wie folgendes Schema zeigt:



Werden die sechs freien Wertigkeiten des Benzolrings durch Wasserstoffatome gesättigt, so resultiert der einfachste Kohlenwasserstoff, das Benzol, C_6H_6 , das aus dem Azetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre entsteht (Polymerisation):



Von dem Kohlenwasserstoff der Methanreihe mit gleich viel Kohlenstoffatomen, dem Hexan, C_6H_{14} , unterscheidet es sich durch einen Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen, weshalb die Benzolderivate kohlenstoffreicher sind als die Methanderivate mit gleich viel Kohlenstoffatomen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den Benzol- und Methanderivaten besteht darin, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol und seine Derivate Wasserstoffatome der genannten Stoffe direkt durch die Nitro- (NO_2), beziehungsweise durch die Sulfogruppe (SO_3H) vertreten werden. Dadurch entstehen unter Wasseraustritt die Nitroverbindungen, beziehungsweise Sulfosäuren des Benzols und seiner Derivate, während die analogen Substitutionsprodukte der Methanderivate meist nur auf Umwegen dargestellt werden können.

Die Beziehung der Benzolderivate zum Benzol ist eine viel engere als die der Methanderivate zum Methan, indem die Benzolderivate durch verhältnismäßig einfache Reaktionen, z. B. oft schon durch trockene Destillation für sich oder mit Kalk u. dgl., in Benzol oder nahestehende Derivate desselben zurückgeführt werden können, was für die Methanderivate im allgemeinen nicht gilt.

Andererseits können die Halogenelemente, die für Wasserstoffatome des Benzols eingetreten sind, nicht so leicht durch andere Radikale ausgetauscht werden, wie dies bei den Methanderivaten der Fall ist.

1. Benzolgruppe.

Das **Benzol** entsteht, außer durch die angegebene Synthese, bei der trockenen Destillation gar vieler kohlenstoffhaltiger Verbindungen und bildet einen wichtigen Bestandteil des Steinkohlenteers.

Aus diesem Steinkohlenteeröl erhält man das Benzol, wenn man den zwischen 80° und 85° C. siedenden Teil bis unter —12° C. abkühlt, wodurch das Benzol gefriert und so von den meisten anderen bei dieser Temperatur flüssig bleibenden Bestandteilen getrennt werden kann.

Das Benzol ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die bei 79° C. siedet und mit leuchtender und rußender Flamme brennt. Es ist ein gutes Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, Fette, Harze u. dgl. m. und findet daher als solches vielfach Anwendung. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Äther, Chloroform u. s. w. Besonders erwähnenswert ist seine Eigenschaft, je nach den Bedingungen zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff, Chlor oder Brom addieren zu können, wodurch dann eine, zwei oder alle drei der doppelten Bindungen in die einfache übergehen.

Substitutionsprodukte des Benzols.

a) Halogensubstitutionsprodukte.

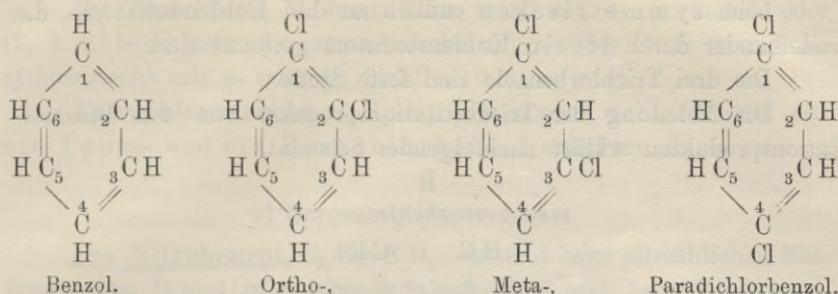
Das **Monochlorbenzol**, C_6H_5Cl , entsteht aus dem Benzol durch Einwirkung von Chlor im zerstreuten Tageslicht und bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid (Halogenüberträger).

Das Monochlorbenzol ist eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, die bei 132° C. siedet. Das Chlor ist sehr fest gebunden und kann nicht durch Hydroxyl-, Amid-Gruppen u. s. w. substituiert werden, sondern wird fast nur durch Hinzutreten von Natrium in Reaktion gezogen. (Sieh Toluoldarstellung auf Seite 117!)

Das **Monobrombenzol**, C_6H_5Br , entsteht, wenn Benzol, mit Brom gemengt, einige Tage stehen bleibt, als eine bei 156° C. siedende Flüssigkeit.

Das **Monojodbenzol**, C_6H_5J , entsteht durch Einwirkung von Jod auf Benzol bei Gegenwart von Jodsäure als eine bei 185° C. siedende Flüssigkeit. (Die Jodsäure hat die Aufgabe, den hiebei gebildeten Jodwasserstoff zu oxydieren.)

Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, existieren drei, wie es überhaupt von den Bisubstitutionsprodukten des Benzols immer drei Isomere gibt, je nachdem die Kohlenstoffatome, an welche der substituierte Wasserstoff gebunden war, unmittelbar nebeneinander stehen oder durch ein, beziehungsweise zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, wie das folgende Schema zeigt:



Die Stellung 1, 2, identisch mit 1, 6; 2, 3; 3, 4 u. s. w., heißt die benachbarte oder Orthostellung und wird mit o bezeichnet;

die Stellung 1, 3, identisch mit 1, 5; 2, 4; u. s. w., heißt die getrennte oder Metastellung und wird mit m bezeichnet; und

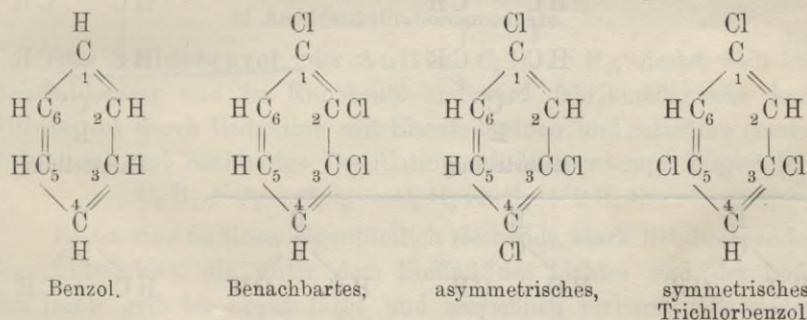
die Stellung 1, 4, identisch mit 2, 5 und 3, 6, heißt die gegenüberstehende oder Parastellung und wird mit p bezeichnet.

Dementsprechend bezeichnet man die drei Dichlorbenzole als Ortho-, Meta- oder Paradichlorbenzol.

Sie entstehen entweder durch Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf andere Substitutionsprodukte des Benzols.

Trichlorbenzole, $C_6H_3Cl_3$, gibt es drei, wie überhaupt durch den Eintritt von drei gleichen Substituenten nur drei Isomeren entstehen.

Das beifolgende Schema erklärt die drei Stellungsisomerien:



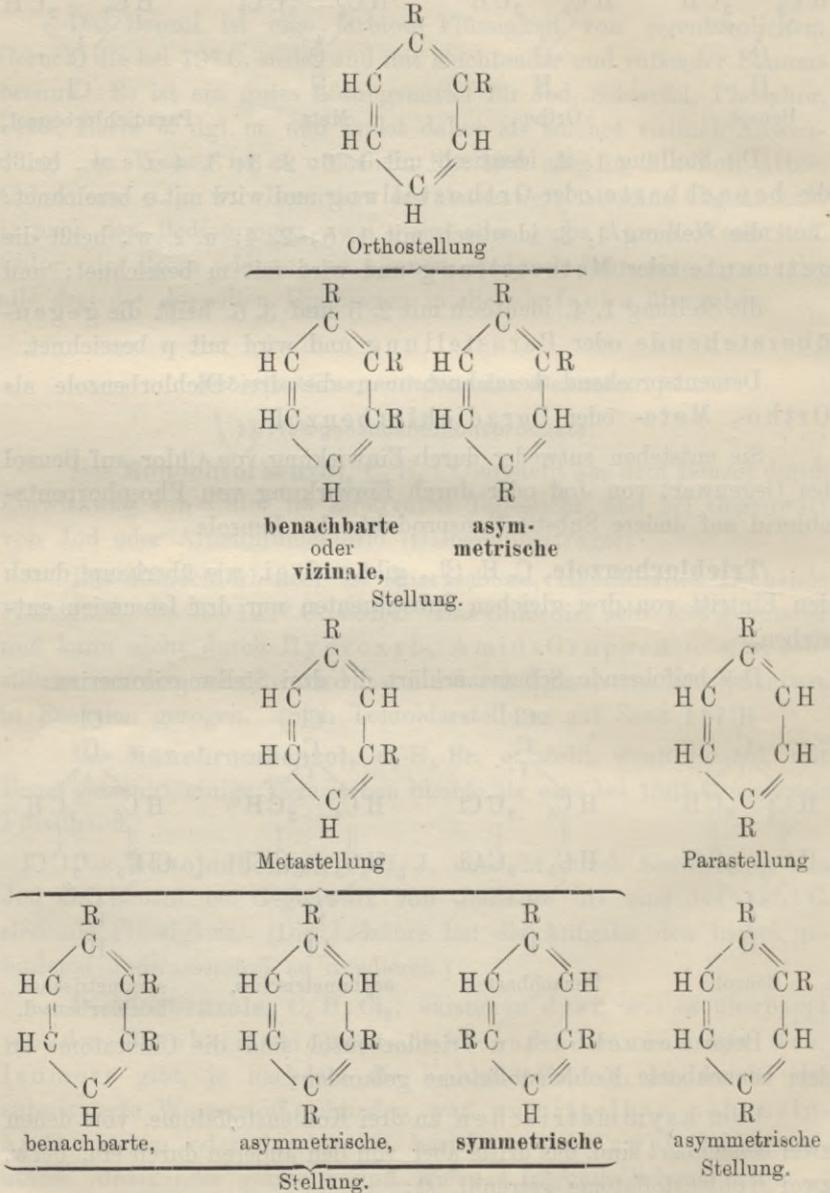
Beim benachbarten Trichlorbenzol sind die Chloratome an drei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden;

beim asymmetrischen an drei Kohlenstoffatome, von denen zwei benachbart sind, das dritte aber von den anderen durch ein, bzw. zwei Kohlenstoffatome getrennt ist;

beim symmetrischen endlich an drei Kohlenstoffatome, die voneinander durch je ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Die drei Trichlorbenzole sind feste Stoffe.

Die Ableitung der Trisubstitutionsprodukte von den Bisubstitutionsprodukten erklärt nachfolgendes Schema:



Die benachbarte Stellung kann man mit *v*- (*vicinalis*) oder (1, 2, 3) bezeichnen, die asymmetrische mit *a*- oder (1, 2, 4) und die symmetrische mit *s*- oder (1, 3, 5).

Tetrachlorbenzole, $C_6H_2Cl_4$, gibt es auch drei, während nur ein Penta- und ein Hexachlorbenzol existieren.

b) Nitrosubstitutionsprodukte.

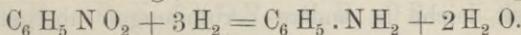
Das **Nitrobenzol**, $C_6H_5 \cdot NO_2$, entsteht beim allmählichen Eintragen von Benzol in rauchende Salpetersäure oder beim Mischen des Benzols mit Salpeter-Schwefelsäure (Versuch). Auf Zusatz von Wasser fällt es als eine hellgelbe, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit zu Boden, die mit Wasser und Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf destilliert wird.

Es ist eine stark lichtbrechende, bei $210^\circ C$. siedende Flüssigkeit, die einen brennend süßen Geschmack besitzt und in der Kälte zu Nadeln erstarrt, die bei $+3^\circ C$. schmelzen. Es findet als Mirbanöl oder künstliches Bittermandelöl Verwendung in der Parfümerie, besonders zu Toiletteseifen. Seine hauptsächlichste Verwendung findet es zur Darstellung von Anilin. Auch zur Fabrikation des rauchschwachen Pulvers aus Nitrostärke wird es verwendet.

Die drei **Dinitrobenzole**, $C_6H_4(NO_2)_2$, entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; sie sind feste, farblose Stoffe von verschiedenen Schmelzpunkten und finden zur Erzeugung von Farben Verwendung.

c) Amidosubstitutionsprodukte.

Das **Amidobenzol** oder Anilin, $C_6H_5 \cdot NH_2$, findet sich im Steinkohlenteer und im Knochenöl und wird fabrikmäßig aus dem Nitrobenzol durch Reduktion mit Eisenfeilspänen und Salzsäure (saure Reduktion) und nachherige Destillation mit Wasserdampf dargestellt:



Es ist eine farblose, eigentümlich riechende, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die unter dem Einfluß des Lichtes und der Luft sich rasch gelb bis braun färbt und schließlich verharzt. Es siedet bei $183.7^\circ C$., löst sich in 31 Teilen Wasser, ist giftig und brennt mit rußender Flamme.

Trotzdem das Anilin weder auf rotes Lackmuspapier noch auf Kurkumapapier einwirkt, zeigt es dennoch basische Eigenschaften und ist in seinen Wirkungen in der Hitze sogar stärker als Ammoniak, in

der Kälte jedoch schwächer. Es bildet direkt mit Säuren Salze, von denen das salzsaure, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$, das salpetersaure, $C_6H_5NH_2 \cdot HNO_3$, und das schwefelsaure, $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, zu erwähnen sind; diese reagieren wie die anderen Anilinsalze sauer.

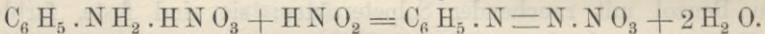
Das freie Anilin erkennt man entweder daran, daß es durch Chlorkalklösung vorübergehend violett, oder daß seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch ein Körnchen Kaliumbichromat zuerst rot und dann blau gefärbt wird (Versuche).

Der Wasserstoff der Amidogruppe im Anilin kann entweder teilweise oder ganz durch Alkoholradikale, Säureradikale oder durch die einwertige Phenylgruppe $-C_6H_5$, ersetzt werden.

Von diesen substituierten Anilinen wird das Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, durch Oxydationsmittel in das Methylviolett verwandelt, das Diphenylamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 = (C_6H_5)_2 \cdot NH$, zur Darstellung des Diphenylaminblaus benutzt, während das Azetanilid, $C_6H_5 \cdot NH(CH_3CO)$, als Fiebermittel unter dem Namen „Antifebrin“ Verwendung findet.

d) Diazoverbindungen.

Aus den Salzen des Anilins entstehen durch Einwirkung salpetriger Säure die Diazoverbindungen, z. B.:



Sie charakterisieren sich durch zwei doppelt gebundene Stickstoffatome, von denen das eine noch an Phenyl, das andere an einen Säurerest gebunden ist.

Wirkt die salpetrige Säure direkt auf Anilin ein, so entsteht das Diazoamidobenzol, $C_6H_5 \cdot N=N \cdot NH \cdot C_6H_5$, in welchem das zweite Stickstoffatom an den einwertigen Rest der Amidobase gebunden ist.

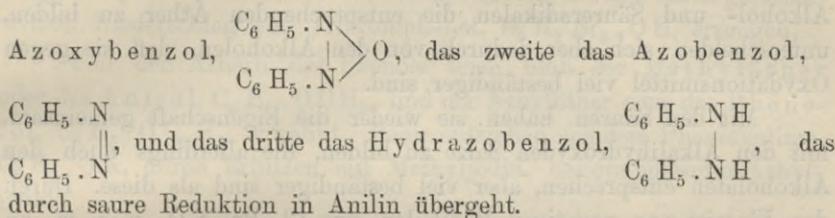
Diese Verbindungen sind wissenschaftlich und technisch von besonderer Bedeutung, indem sie einerseits wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit leicht in andere Verbindungen übergeführt werden können, z. B. durch Kochen mit Wasser in Phenol, $C_6H_5 \cdot OH$, oder durch absoluten Alkohol in Benzol u. s. w., andererseits aber auch in der Farbenindustrie Verwendung finden.

e) Azoverbindungen.

Bei der Reduktion des Nitrobenzols durch naszenten Wasserstoff, erzeugt durch Einwirkung einer Säure auf ein Metall u. dgl., erhält man das Anilin. Verwendet man zur Reduktion des Nitro-

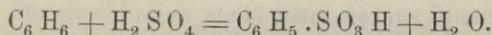
benzols alkoholische Kalilauge, Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge (alkalische Reduktion), so erhält man nicht Anilin, sondern die sogenannten Azoverbindungen des Benzols.

Sie entstehen aus zwei Molekülen Nitrobenzol, die nach der erfolgten Reduktion durch die Stickstoffatome miteinander in Verbindung stehen. Das erste Reduktionsprodukt ist das



f) Benzolsulfosäuren.

Die **Benzolsulfosäure**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure:

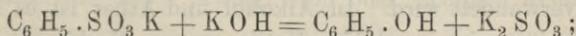


Durch Baryum- oder Bleikarbonat trennt man die Benzolsulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure, weil das benzolsulfosaure Baryum, beziehungsweise Blei im Wasser löslich ist. Aus diesem Salz kann die freie Säure durch die berechnete Menge Schwefelsäure, beziehungsweise durch Schwefelwasserstoff erhalten werden.

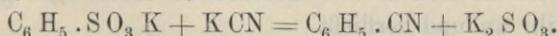
Sie bildet kleine, an der Luft zerfließliche Nadeln, die auch in Alkohol leicht löslich sind.

Das Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{K}$, wird zu verschiedenen Reaktionen verwendet; so erhält man:

1. durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd das Phenol:



2. bei der Destillation mit Cyankalium das Nitril der Benzoesäure (Benzonitril):



Benzoldisulfosäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, gibt es drei. Sie entstehen beim Erwärmen des Benzols mit rauchender Schwefelsäure. Ihre Kaliumsalze sind von gleicher Wichtigkeit wie jenes der Benzolsulfosäure, weil aus ihnen die zweifach substituierten Hydroxylderivate des Benzols bequem dargestellt werden können.

g) Hydroxylsubstitutionsprodukte oder Phenole.

Die Hydroxylsubstitutionsprodukte des Benzols oder die Phenole sind Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach zwischen den Alkoholen und Säuren stehen.

Mit den Alkoholen haben sie die Eigenschaft gemeinsam, mit Alkohol- und Säureradikalen die entsprechenden Äther zu bilden, unterscheiden sich aber dadurch von den Alkoholen, daß sie gegen Oxydationsmittel viel beständiger sind.

Mit den Säuren haben sie wieder die Eigenschaft gemeinsam, mit den Alkalihydroxyden Salze zu bilden, die allerdings auch den Alkoholaten entsprechen, aber viel beständiger sind als diese. Durch den Eintritt von negativen Radikalen, wie Cl, Br, NO_2 u. s. w. an Stelle der Wasserstoffatome des Benzolrestes wird der Säurecharakter bedeutend erhöht und diese Substitution geht sehr leicht und direkt von statten.

Nach der Anzahl der eingetretenen Hydroxyle kennt man einwertige, zweiwertige und mehrwertige Phenole.

a) Einwertige Phenole.

Das **Oxybenzol**, Phenol schlechtweg oder auch Karbolsäure genannt, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$, findet sich im Steinkohlenteer, Knochen-teer, im Harn der Pflanzenfresser u. dgl. m.

Synthetisch erhält man es aus dem benzolsulfosauren Kalium sowie aus dem Diazobenzol. Allgemein gewinnt man es aus jenem Teil des Steinkohlenteeröls, der zwischen 170 und 200°C . siedet.

Es bildet farblose Nadeln, die bei 42°C . schmelzen und bei 181°C . sieden; es löst sich erst in 15 Teilen Wasser von 16°C . vollständig auf, während es schon durch wenig Wasser in eine flüssige Masse verwandelt wird. In Alkohol und Äther ist es sehr leicht löslich und löst sich auch in Kalilauge zu Kaliumphenylat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OK}$, während es in einer Lösung von Kaliumkarbonat nicht löslich ist. An der Luft färbt es sich rötlich, zieht begierig die Feuchtigkeit aus ihr an und zerfließt.

Es besitzt einen lange anhaftenden, eigentümlichen Geruch und einen brennenden Geschmack; es wirkt stark antiseptisch, ätzt aber die Haut und ist giftig.

Man verwendet es im verdünnten Zustande ($1\text{--}5\%$) ziemlich allgemein als Antiseptikum und Desinfektionsmittel.

Phenol erkennt man an seinem Geruche sowie daran, daß es mit Eisenchloridlösung eine violette Farbe gibt und daß es einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan bei Einwirkung des Sonnenlichts grünblau färbt.

Empfindlicher ist seine Reaktion mit Bromwasser, von dem einige Tropfen selbst in einer sehr verdünnten Lösung einen gelblich-weißen Niederschlag von Tribromphenol, $C_6H_2Br_3.OH$, erzeugen.

Von den Äthern des Phenols seien bloß der Methyläther oder das Anisol, $C_6H_5.OCH_3$, und der Äthyläther oder das Phenetol, $C_6H_5.O C_2H_5$, erwähnt. Beide entstehen aus dem Phenolkalium, $C_6H_5.O K$, durch Erhitzen mit Methyljodid, beziehungsweise Äthyljodid.

Von den verschiedenen substituierten Phenolen erwähnen wir bloß die Pikrinsäure.

Die **Pikrinsäure** oder das symmetrische Trinitrophenol, $C_6H_2(N O_2)_3.OH$ (1, 2, 4, 6), entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen, wie Indigo, Seide, Wolle u. dgl. Für gewöhnlich stellt man sie aus Phenol dar, indem man gleiche Teile von Phenol und konzentrierter Schwefelsäure auf $100^{\circ} C.$ erwärmt und Salpetersäure zufließen läßt.

Die Pikrinsäure ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und kristallisiert aus der wässerigen und alkoholischen Lösung in gelben Blättchen, aus der ätherischen in Prismen; sie schmilzt bei $122.5^{\circ} C.$ und kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert werden, während sie bei raschem Erhitzen heftig explodiert; sie ist giftig, besitzt einen bitteren Geschmack und wird als gelber Farbstoff sowie zur Darstellung von Schießpräparaten benutzt.

Sie verhält sich wie eine starke Säure und bildet schön kristallisierende Salze, die durch Schlag, Stoß oder Erhitzen explodieren.

β) Zweiwertige Phenole.

Zweiwertige Phenole oder Dioxybenzole, $C_6H_4 \begin{matrix} < O H \\ < O H \end{matrix}$ existieren drei: das Brenzkatechin (1, 2), das Resorzin (1, 3) und das Hydrochinon (1, 4).

Das **Brenzkatechin** oder o-Dioxybenzol ist zuerst durch Destillation des Katechin (von Mimosa Catechu) erhalten worden.

Auch aus dem Buchenholzteer kann es gewonnen werden, indem man das darin enthaltene Guajacol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, mit Jodwasserstoffsäure auf 195—200° C. erhitzt.

Es bildet kurze, weiße rhombische Prismen, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 104° C. schmelzen.

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün und auf weitem Zusatz von NH_3 oder $NaHCO_3$ schön violettrot gefärbt.

Das **Resorzin** oder m-Dioxybenzol entsteht durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd aus manchen Harzen und aus m- und p-Benzoldisulfosäure.

Es bildet weiße rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 118° C. schmelzen. Es besitzt wie das Brenzkatechin reduzierende Eigenschaften. Durch Eisenchlorid wird es dunkelviolet gefärbt.

Das **Hydrochinon** oder p-Dioxybenzol wird durch Oxydation des Anilins mit Chromsäuremischung dargestellt. Es bildet entweder monokline Blättchen oder sublimierbare hexagonale Prismen, die bei 169° C. schmelzen und in Wasser, Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich sind.

Durch Ammoniak wird es braun gefärbt, während es durch Eisenchlorid in Chinon, $C_6H_4O_2$, übergeführt wird.

Wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften wird es in der Photographie als Entwickler verwendet.

Das **Chinon**, wahrscheinlich ein Keton, $\begin{matrix} & \text{CO} & \\ & \diagdown & \diagup \\ \text{HC} & & \text{CH} \\ & \parallel & \parallel \\ & \text{HC} & \text{CH} \\ & \diagup & \diagdown \\ & \text{CO} & \end{matrix}$, bildet gelbe

Nadeln, die bei 116° C. schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich sind und durch Reduktionsmittel, z. B. Schwefeldioxyd, in Hydrochinon verwandelt werden.

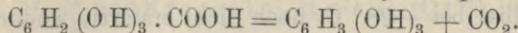
γ) Dreiwertige Phenole.

Die dreiwertigen Phenole oder Trioxybenzole,

$C_6H_3 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, existieren ebenfalls in drei Modifikationen, von denen

wir bloß das Pyrogallol (1, 2, 3) erwähnen, d. i. das Trioxybenzol, in dem sich die drei Hydroxyle in der benachbarten Stellung befinden.

Das **Pyrogallol** erhält man durch Erhitzen der Gallussäure, $C_6 H_2 (OH)_3 \cdot COO H$, wobei sich Kohlendioxyd abspaltet:



Es bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Blättchen, die bei $115^\circ C.$ schmelzen und unzersetzt sublimieren. Es besitzt stark reduzierende Eigenschaften und wird deshalb in der Photographie als Entwickler sowie in alkalischer Lösung bei Gasanalysen als Absorptionsmittel für Sauerstoff verwendet.

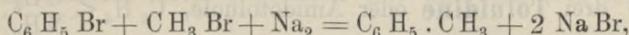
Die wässerige Lösung wird durch oxydierte Eisenvitriollösung schwarzblau, durch Eisenchlorid rot und durch Jod purpurrot gefärbt.

h) Methylsubstitutionsprodukte des Benzols.

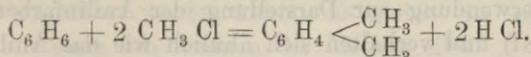
Werden im Benzol ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome durch die entsprechende Anzahl Methylgruppen substituiert, so entstehen die methylierten Benzole und zwar ein Methylbenzol oder das Toluol, $C_6 H_5 \cdot CH_3$, drei Dimethylbenzole oder das o-, m- und p-Xylol, $C_6 H_4 (CH_3)_2$, drei Trimethylbenzole, $C_6 H_3 (CH_3)_3$, drei Tetramethylbenzole, $C_6 H_2 (CH_3)_4$, und je ein Pentamethylbenzol, $C_6 H (CH_3)_5$, und Hexamethylbenzol, $C_6 (CH_3)_6$.

Selbstverständlich können auch andere Alkoholradikale, wie Äthyl, Propyl, Isopropyl u. s. w. substituierend eintreten.

Die methylierten Benzole können sehr leicht aus den Halogen-substitutionsprodukten des Benzols durch Einwirkung von Jod- oder Brommethyl bei Gegenwart von Natrium erhalten werden:



oder durch Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Eisenchlorid:



Die oben angeführten methylierten Kohlenwasserstoffe finden sich größtenteils auch im Steinkohlenteer und sind fast durchaus farblose Flüssigkeiten (s-Tetramethylbenzol, Penta- und Hexamethylbenzol sind kristallisierbare feste Körper), die wie das Benzol in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich sind, unzersetzt destilliert werden können und mit stark rußender Flamme brennen. Wir ziehen bloß das Toluol und zum Teil die Xylole in den Kreis unserer Besprechung.

a) *Das Toluol und seine Abkömmlinge.*

Das Toluol, $C_6H_5 \cdot CH_3$, wird entweder synthetisch in der angeführten Weise oder aus dem leichten Steinkohlenteeröl gewonnen. Es ist eine dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit, die bei $110^\circ C$. siedet und selbst bei $-28^\circ C$. noch nicht erstarrt, wodurch sie leicht vom Benzol getrennt werden kann. Durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure wird die Methylgruppe zur Karboxylgruppe oxydiert und es entsteht die Benzoëssäure, $C_6H_5 \cdot COOH$.

Die Substitution des Wasserstoffs kann nun entweder im Benzolrest, d. i. in der Hauptkette, oder im Methylradikal, d. i. in der Nebenkette, vor sich gehen.

Dem entsprechend unterscheidet man eigentliche Toluolsubstitutionsprodukte und die Benzylverbindungen, nach dem Radikal Benzyl, $C_6H_5 \cdot CH_2$ —, so genannt.

α) Toluolsubstitutionsprodukte.

Die drei **Monochlortoluole**, $C_6H_4Cl \cdot CH_3$ (o-, m- und p-), entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol in der Kälte und im Dunkeln und siedeln bei 156° (o- und m-), beziehungsweise $160^\circ C$. (p-).

Mononitrotoluole, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$, gibt es auch drei; sie entstehen gleichzeitig, aber in verschiedenen Mengen bei der Nitrierung des Toluols. Das o-Nitrotoluol ist flüssig und wird in der Farbenfabrikation und als Parfümeriemittel verwendet.

Die drei **Toluidine** oder Amidotoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ C \\ H_3 \\ N \\ H_2 \end{matrix}$, finden sich im Steinkohlenteer und entstehen auch durch Reduktion der entsprechenden Nitrotoluole. Sie finden hauptsächlich mit dem Anilin zusammen Verwendung zur Darstellung der Anilinfarben (siehe diese auf Seite 128!) und verhalten sich ähnlich wie das Anilin.

Die Kresole oder Oxytoluole, $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ C \\ H_3 \\ O \\ H \end{matrix}$, existieren als o-, m- und p-Verbindungen, finden sich im schweren Steinkohlenteeröl sowie auch im Fichten- und Buchenholztee und dienen zur Erzeugung von Desinfektionsmitteln (Lysol).

Das o- und p-Kresol sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, das m-Kresol hingegen ist flüssig und siedet bei $201^\circ C$.

Im Handel kommen unter dem Namen Kreosot zwei wesentlich voneinander verschiedene Produkte vor, nämlich das Buchenholzteerkreosot und das Steinkohlenteerkreosot.

Das erstgenannte besteht hauptsächlich aus Guajacol, $C_6H_4 < \begin{matrix} O \cdot CH_3 \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} -1 \\ -2 \end{matrix}$, und Kreosol, $C_6H_3(OH) \cdot (OCH_3) \cdot CH_3$ (1, 3, 4), während das letztgenannte überwiegend aus Phenol besteht.

β) Benzylverbindungen.

Das **Benzylchlorid**, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, entsteht durch Einleiten von Chlor in kochendes Toluol oder, ähnlich den Chloriden der Methanreihe, aus dem Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, durch Chlorwasserstoffsäure. Es dient zur Darstellung des Bittermandelöls und wird auch in der Farbenindustrie verwendet.

In ähnlicher Weise entsteht das Benzylbromid, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$, das durch Kaliumjodid in Benzyljodid, $C_6H_5 \cdot CH_2J$, übergeführt wird.

Alle drei sind farblose Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, unzersetzt sieden und die Augen- und Nasenschleimhäute sehr empfindlich reizen.

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sie sich von den isomeren halogenisierten Toluolen dadurch, daß hier das Halogenelement sehr leicht durch andere Radikale ersetzt werden kann.

Das **Benzylamin**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, ist eine farblose Flüssigkeit von stark basischem Charakter, die bei $183^\circ C$. siedet und aus dem Benzylchlorid durch Digerieren mit alkoholischem Ammoniak entsteht.

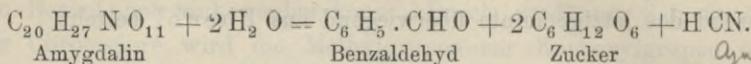
Von dem isomeren Toluidin unterscheidet es sich zunächst dadurch, daß es durch salpetrige Säure nicht in die entsprechende Diazoverbindung übergeführt werden kann. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten ganz den Aminen der Methanreihe.

Der **Benzylalkohol**, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, ist isomer mit den Kresolen und läßt sich schon durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser oder durch Behandeln desselben mit feuchtem Silberoxyd u. s. w. darstellen.

Er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei $206^\circ C$. siedet und sich in chemischer Beziehung ganz ähnlich den Alkoholen der Methanreihe verhält, indem er Alkoholate,

Äther, Ester, Merkaptane, Amine, Amide, Aldehyde u. s. w. bilden kann.

Der **Benzaldehyd**, $C_6H_5 \cdot CHO$, oder das Bittermandelöl entsteht durch Oxydation des Benzylalkohols oder durch Reduktion der Benzoësäure sowie aus dem Amygdalin, dem Glukosid der bitteren Mandeln, durch Einwirkung des Emulsins (siehe Seite 89!):



Gammere Stoff

Das so gewonnene Bittermandelöl ist blausäurehaltig und muß durch Schütteln mit Eisenvitriollösung und Kalkmilch gereinigt werden.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei $179^{\circ}C$. siedet, in Wasser nur wenig löslich (1:30), in Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist.

Seine Eigenschaften stimmen mit jenen der Aldehyde der Methanreihe (Seite 34) überein; er unterscheidet sich aber als echtes Benzolderivat dadurch, daß er direkt nitriert, sulfuriert, amidiert und indirekt auch halogenisiert werden kann und daß mit Ammoniak kein Aldehydammoniak entsteht.

Die **Benzoësäure**, $C_6H_5 \cdot COOH$, kann durch Oxydation des Benzaldehyds und des Toluols sowie durch Verseifung des Nitrils (Seite 113) dargestellt werden. Sie findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus dem sie durch Sublimation gewonnen wird.

Die Benzoësäure bildet glänzendweiße Blättchen oder Nadeln, die bei $121^{\circ}C$. schmelzen und bei $250^{\circ}C$. sieden. Sie läßt sich sublimieren und mit Wasserdämpfen verflüchtigen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich. Ihre Dämpfe reizen zum Nießen und Husten. Sie findet in der Medizin und in der Anilinblaufabrikation Verwendung. Mit Kalk der Destillation unterworfen, liefert sie chemisch reines Benzol.

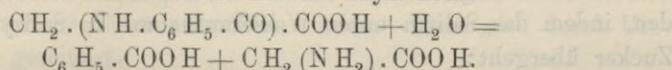
Sie bildet, ähnlich wie die Fettsäuren, kristallisierende Salze und Ester, wie das Kaliumbenzoat, $C_6H_5 \cdot COOK$, Benzoësäuremethylester, $C_6H_5 \cdot COOCH_3$, u. dgl. m.

Das Benzoylchlorid, $C_6H_5 \cdot COCl$, eine bei $194^{\circ}C$. siedende Flüssigkeit, das Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$, eine in Prismen kristallisierende und in Wasser unlösliche Substanz, das Benzamid, $C_6H_5 \cdot CONH_2$, eine in perlmutterglänzenden Tafeln auftretende Masse, die bei $130^{\circ}C$. schmilzt, u. dgl. m. werden in ganz ähnlicher Weise wie die entsprechenden Derivate der Essigsäure gebildet.

Die **Hippursäure**¹⁾, $\text{CH}_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}) \cdot \text{COO H}$, kann man als Glykokoll (Seite 63) ansehen, in dem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Benzoyl ersetzt ist; sie findet sich im Pferdeharn und im Harn anderer Pflanzenfresser und kann aus dem Glykokoll durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid dargestellt werden. Im tierischen Organismus bildet sie sich bei Einführung von Benzoësäure oder Toluol.

Sie bildet rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind und sich beim Erhitzen zersetzen.

Beim Kochen mit Salzsäure nimmt sie die Elemente des Wassers auf und spaltet sich in Benzoësäure und Glykokoll:



Von den substituierten Benzoësäuren sind die Sulfobenzoësäuren erwähnenswert.

Die Sulfobenzoësäuren (o-, m- und p-), $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{COO H} \\ \text{S O}_3 \text{H} \end{matrix}$, sowie die Disulfobenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_3 (\text{S O}_3 \text{H})_2 \cdot \text{COO H}$, entstehen bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd auf Benzoësäure bei höherer Temperatur. Sie sind erstens deshalb wichtig, weil man daraus durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd verschiedene Oxybenzoësäuren darstellen kann, und zweitens, weil das Orthosulfobenzoësäureimid,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{S O}_2 \end{matrix} > \text{NH}$, als **Saccharin** in den Handel kommt. Dieses bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das fast 300 mal süßer als der Rohrzucker ist und daher als Versüßungsmittel, besonders für Harnruhrkranke, Verwendung findet.

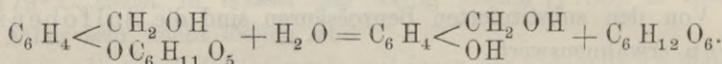
Mit Ausnahme der zuletzt erwähnten substituierten Benzoësäuren verdienen auch die hydroxylierten Benzylalkohole und deren Oxydationsprodukte Berücksichtigung. Wie es drei isomere Oxytoluole, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{O H} \end{matrix}$, gibt, so können auch drei isomere Oxy-

benzylchloride, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{C H}_2 \text{ Cl} \\ \text{O H} \end{matrix}$, existieren, aus denen man dann drei isomere Oxybenzylalkohole, $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{O H}) \cdot \text{C H}_2 \text{ O H}$, ableiten kann, die uns zunächst ein Beispiel der doppelten Substitution geben und zwar sowohl in der Hauptkette als auch in der Nebenkette.

¹⁾ híppos = Pferd.

Jenen Oxybenzylalkohol, in dem das Hydroxyl und die einwertige Alkoholgruppe, CH_2OH , sich in der Orthostellung befinden, nennt man den Salizylalkohol und die daraus resultierenden Oxydationsprodukte den Salizylaldehyd, beziehungsweise die Salizylsäure. Der Name stammt von *Salix* — Weide —, weil in deren Rinde ein Glukosid, das Salizin, enthalten ist, aus dem der Alkohol gewonnen werden kann.

Der **Salizylalkohol**, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{OH} \end{array}\right.$, kann aus dem Salizin durch Einwirkung verdünnter Säuren oder des Emulsins erhalten werden, indem das Salizin unter Wasseraufnahme in Salizylalkohol und Zucker übergeht:



Er bildet perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich löslich, in heißem Wasser, Alkohol und Äther hingegen leicht löslich sind. Er vereinigt in sich die Eigenschaften eines primären Alkohols und eines Phenols.

Man erkennt ihn daran, daß er sich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe löst, während seine wässrige Lösung durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt wird (Versuche).

Der **Salizylaldehyd**, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{array}\right.$, ist teils Aldehyd, teils Phenol und findet sich in den Spierstauden (Spiräaarten). Am besten erhält man ihn durch Oxydation des Alkohols. Er bildet eine angenehm riechende und brennend gewürzhaft schmeckende Flüssigkeit, die bei 196.5°C . siedet.

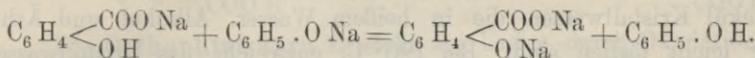
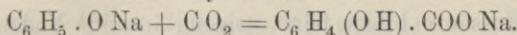
Man erkennt ihn daran, daß er auch noch in sehr stark verdünntem Zustande durch Eisenchlorid violett und durch Alkalien gelb gefärbt wird.

In seinem Verhalten gleicht er dem Benzylaldehyd; seiner Zusammensetzung nach ist er mit der Benzoësäure isomer.

Die **Salizylsäure**, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{array}\right.$, findet sich in den Blüten der Sumpfspierstaude und als Methylester, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{OH} \end{array}\right.$, im Wintergrünöl. Sie entsteht auch durch Oxydation des Salizylalkohols und durch Schmelzen eines Gemenges von Kaliumhydroxyd und Indigo oder Orthokresol.

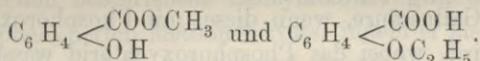
*bei Konerven verwendet.
schwerer eingesetzt als
des Sigmundmeyer's*

Im Großen stellt man sie dar, indem man Phenolnatrium in einem Kohlendioxydstrome auf 180° bis 220° C. erhitzt. Der Prozeß verläuft gleichsam in zwei Phasen, indem zunächst das normale Natriumsalizylat entsteht, das auf das Phenolnatrium unter Bildung von Dinatriumsalizylat und Phenol einwirkt:



Das Dinatriumsalizylat wird in Wasser gelöst und durch Salzsäure nach und nach zersetzt, wobei zuerst Harz und Farbstoffe und dann ziemlich reine Säure ausgefällt werden. Diese wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Die Salizylsäure bildet farblose, monokline Prismen, die bei 156° C. schmelzen und sublimierbar sind, hingegen bei raschem Erhitzen in Kohlendioxyd und Phenol zerfallen. In kaltem Wasser ist sie schwer, in heißem leicht löslich. Sie bildet ein wichtiges Antiseptikum und verhindert Gärungs- und Fäulnisprozesse. In ihrem chemischen Verhalten ist sie teils Phenol, teils Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, normale und Disalizylate sowie zwei Arten von Äthern, nämlich Ester und Äthersäuren, wie:



Man erkennt sie daran, daß sie durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt wird, welche Färbung durch Säuren, namentlich Salz- und Essigsäure, verhindert wird.

Von ihren Salzen wird das Dinatriumsalizylat als schweißtreibendes Mittel verwendet.

Der **Phenylester**, $C_6H_4(OH) \cdot COO C_6H_5$, oder das Salol findet in der Medizin sehr häufig Verwendung, weil es die Schleimhaut des Magens nicht so stark angreift wie die Salizylsäure.

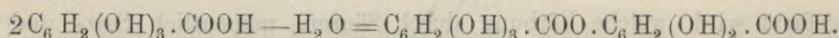
Von den höher hydroxylierten Toluolderivaten ist noch die vierwertige, einbasische Gallussäure von größerer Wichtigkeit sowie ein inneres Anhydrid davon, das Tannin oder die Digallussäure.

Die **Gallussäure**, $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$ (1, 3, 4, 5), kommt in den Galläpfeln, im chinesischen Tee und in manchen anderen Pflanzen vor. Sie kann auch synthetisch aus verschiedenen Substitutionspro-

dukten der Benzoësäure, z. B. aus der Dijodparaoxybenzoësäure, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden. Man erhält sie unter anderm auch, wenn man den wässerigen Extrakt der Galläpfel an einem warmen Orte schimmeln läßt und die ausgeschiedene Säure aus kochendem Wasser umkristallisiert.

Die Gallussäure bildet feine, seidenglänzende Nadeln mit einem Molekül Kristallwasser, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich sind. Bei 120° C. entweicht das Kristallwasser, bei 220° C. schmilzt die Säure und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in Pyrogallol. Sie besitzt stark reduzierende Wirkungen (Gold- und Silbersalze), gibt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag, wird aber weder durch Leimlösung gefällt noch von tierischer Haut aufgenommen, wodurch sie sich vom Tannin unterscheidet.

Das **Tannin** oder die Gallusgerbsäure (Digallussäure), $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, kommt in den Galläpfeln, im Gerbersumach, im Tee u. s. w. vor und bildet eine farblose, amorphe Masse, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther fast unlöslich ist. (Unterschied von der Gallussäure.) Beim Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in Gallussäure und umgekehrt entsteht es aus der Gallussäure, wenn diese, mit Phosphoroxychlorid gemengt, erhitzt wird, wobei das Phosphoroxychlorid wasserentziehend wirkt:



Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt.

Besonders charakteristisch ist, daß das Tannin aus seiner Lösung durch Brechweinstein und Leimlösung ausgefällt und von tierischer Haut aufgenommen wird, wodurch diese in Leder übergeht.

Das Tannin wird als adstringierendes Mittel in der Medizin verwendet; desgleichen das Quecksilbersalz als innerliches Heilmittel. Auch in der Tintenfabrikation, in der Färberei, zum Klären von Bier und Wein findet es Verwendung.

Als Gerbstoff ist besonders die Gerbsäure der Eichenrinde geschätzt, die dem Tannin ähnlich, aber komplizierter zusammengesetzt ist.

b) Die Xylole und ihre Oxydationsprodukte. *Kampfer*

Die Darstellung der Xylole, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ < CH_3 \end{matrix}$, ist bereits angegeben worden (Seite 117). Sie finden sich neben Benzol im Stein-

kohlenteer und sind Flüssigkeiten, die bei ungefähr 140° C. sieden (o- 142°, m- und p- 137° C.).

Die Seitenketten der Xylole lassen sich durch Oxydationsmittel — Salpetersäure, Kaliumpermanganat — zu Karboxylgruppen oxydieren und je nach der Energie der Oxydation erhält man die Toluylsäuren, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOH \end{smallmatrix} H$, oder die Phtalsäuren, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix} H$.

Die **Orthophtalsäure** entsteht am besten durch Oxydation des Naphthalins mit Salpetersäure und bildet glänzende Blättchen, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind und bei 213° C. schmelzen.

Beim Erhitzen der Phtalsäure über ihren Schmelzpunkt verwandelt sie sich in ihr Anhydrid, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O$, das mit Phenolen zur Darstellung der Phtaleine oder Eosinfarbstoffe verwendet wird.

Das Phtalsäureanhydrid bildet lange Prismen, die sublimierbar sind und bei 128° C. schmelzen.

2. Phenylsubstitutionsprodukte der Methanderivate.

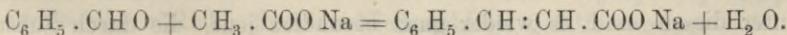
Der schon beschriebene Benzylalkohol gibt uns das erste Beispiel eines phenylierten Methanderivats, indem er als ein durch Phenyl substituierter Methylalkohol angesehen werden kann. Dann gibt es eine Phenylelessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, eine Phenylchloroessigsäure, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOH$, eine Phenylamidoessigsäure oder Phenylglykoll, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$, u. s. w.

Auch ungesättigte Alkohole und Kohlenwasserstoffe kennen wir, in die das Phenyl substituierend eintritt.

Unter diesen verdienen besonders jene Derivate Beachtung, die sich im flüssigen Storax und Perubalsam finden. Es sind dies das Styrol, die Zimtsäure, der Zimtaldehyd und der Zimt-alkohol.

Das **Styrol**, $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, oder Phenyläthylen findet sich im Storax (*Styrax officinalis*) und ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 146° C. siedet.

Die **Zimtsäure**, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$, oder Phenylakrylsäure findet sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und entsteht durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumazetat bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, wobei dieses nur wasserentziehend wirkt:



Die Zimtsäure kristallisiert in Nadeln oder Prismen, die in heißem Wasser leicht löslich sind und bei 133° C. schmelzen; beim Schmelzen mit KOH wird sie in Benzoësäure und Essigsäure gespalten.

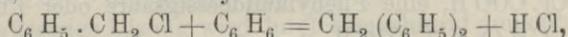
Der **Zimtsäurealdehyd**, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$, oder das Phenylakrolein bildet den Hauptbestandteil des Zimtöls und ist ein angenehm riechendes Öl, das bei 246° C. siedet.

Der **Zimtalkohol**, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$, oder Phenylallylalkohol kommt als Zimtsäureester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COO \cdot C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2$, im flüssigen Storaxbalsam vor und wird daraus durch Kochen mit Kalilauge gewonnen. Bei vorsichtiger Oxydation geht er in Zimtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoësäure über.

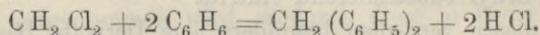
Er bildet glänzende, hyazinthenähnlich riechende Nadeln, die bei 33° C. schmelzen und bei 250° C. unverändert destillieren. Er ist in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Ein besonderes Interesse erregen aber jene Verbindungen, die sich vom Methan selbst ableiten lassen, in dem zwei oder drei Wasserstoffatome durch ebensoviele Phenylradikale ersetzt sind; es sind dies das Diphenylmethan und Triphenylmethan sowie deren Abkömmlinge.

Das **Diphenylmethan**, $CH_2(C_6H_5)_2$, entsteht durch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, das hierbei katalytisch wirkt:

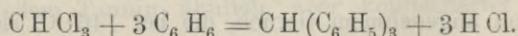


oder aus dem Methylenchlorid durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



Es ist eine in weißen Nadeln kristallisierende Substanz, die nach Orangen riecht und in Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Das **Triphenylmethan**, $CH(C_6H_5)_3$, entsteht durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



Es bildet weiße Prismen, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol sowie in Äther und Benzol leicht löslich sind.

Das Triphenylmethan erregt deswegen unser besonderes Interesse, weil sich von ihm sehr viele und schöne Farbstoffe ableiten. Unter diesen sind es wieder ganz besonders jene, die durch Substi-

tution von Wasserstoffatomen durch Amido-, Hydroxyl- oder Karboxylgruppen entstanden sind.

Man unterscheidet folgende vier Gruppen:

1. die Bittermandelölgrüngruppe oder die Gruppe des Diamidotriphenylmethans, $\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$;
2. die Rosanilingruppe oder die Gruppe des Triamidotriphenylmethans, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$;
3. die Auringruppe oder jene des Trihydroxyltriphenylmethans, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{OH})_3$;
4. die Eosin-Gruppe oder die der Triphenylmethankarbonsäure, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_5)_2(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{COOH})$.

Die wichtigsten Farbstoffe gehören zur

Rosanilingruppe,

weshalb nur diese eingehender besprochen werden soll.

Man unterscheidet zwei Arten von Rosanilinfarbstoffen, je nachdem sich diese vom Triphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_5)_3$, oder vom homologen Diphenyltolylmethan, $\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$, ableiten.

Aus dem Triphenylmethan und dem Diphenyltolylmethan entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure das Trinitrotriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_3$, beziehungsweise das Trinitrodiphenyltolylmethan, $\text{CH} \begin{cases} \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$. Diese gehen durch saure Reduktionsmittel in das Triamidotriphenylmethan oder, Paraleukanilin, $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$, beziehungsweise in das Triamidodiphenyltolylmethan, $\text{CH} \begin{cases} (\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$, oder Leukanilin über.

Diese Verbindungen — Leukobasen genannt — vereinigen sich, analog dem Anilin und Toluidin, mit Säuren zu Salzen, aus denen durch Ammoniak die Farbstoffbasen, das Pararosanilin, $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3$, und das Rosanilin, $\text{C}(\text{OH}) \begin{cases} (\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ als weiße oder rötliche, flockige Niederschläge gefällt werden.

Diese Farbstoffbasen bilden mit Säuren unter Wasseraustritt Salze, unter denen das salzsaure Rosanilin, $\text{C} \begin{array}{l} \swarrow (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$ —

Fuchsin genannt — im festen Zustande in grünen, metallisch glänzenden Kristallen vorkommt, die sich in Wasser mit intensiv roter Farbe lösen. Diese Farbe verschwindet durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd und die farblose Lösung, fuchschweifige Säure genannt, wird durch Aldehyde violett gefärbt (Versuch).

Zur Darstellung des Fuchsins geht man aber nicht den komplizierten Weg, den wir zur Entwicklung seiner Konstitutionsformel eingeschlagen haben, sondern man oxydiert ein Gemenge von Anilin und (o- und p-) Toluidin durch Nitrobenzol unter Zusatz von Eisen und Salzsäure (Versuch).

Besonders erwähnenswert sind dann noch die alkylierten und phenylierten Rosanilinfarbstoffe, d. s. solche, in denen der Wasserstoff der Amidogruppen durch Alkohol- oder Phenolradikale ersetzt ist.

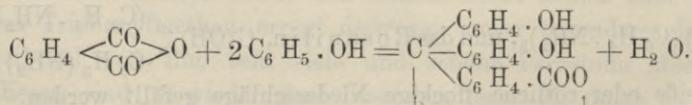
Die methylierten und äthylierten Rosanilinfarbstoffe zeichnen sich durch ihre violette Farbe aus. Man nennt sie allgemein „Anilinviolett“. Gegenwärtig stellt man sie in gleicher Weise wie die einfachen Rosanilinfarbstoffe dar, nur nimmt man statt des Anilins das Dimethyl- oder Diäthylanilin.

Die phenylierten Rosanilinfarbstoffe sind unter dem Namen „Anilinblau“ bekannt und werden durch Erhitzen von Rosanilin mit einem großen Überschuß von reinem Anilin und etwas Benzoësäure bis auf 180° C. erhalten.

Das Mono- und Diphenylrosanilin besitzen noch einen Stich ins rötliche, während das Triphenylrosanilin rein blau ist.

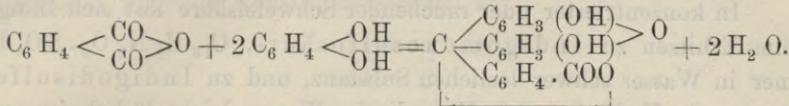
Außer den Rosanilinfarbstoffen verdienen noch das als Indikator häufig verwendete Phenolphtaleïn sowie das Fluoreszeïn erwähnt zu werden.

Das Phenolphtaleïn erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure bis auf 120° C.:



Es bildet ein gelbliches Pulver, das sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht und farblos löst und in Alkalien mit karmesinroter Farbe löslich ist, welche Farbe auf Zusatz von Säuren verschwindet.

Das Fluoreszeïn erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Resorzin bis auf 200° C.:

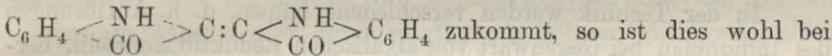


Es ist ein braunes Pulver, das sich in Alkohol mit gelbroter Farbe, in Alkalien mit roter Farbe löst, welche Lösung stark fluoresziert.

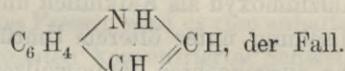
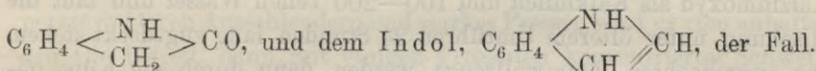
Der als „Eosin“ bekannte Farbstoff ist das Kaliumsalz des Tetrabromfluoreszeïn von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$.

3. Indigogruppe.

Wenn sich auch der Indigo, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, nicht von einem Molekül Benzol ableiten läßt, da ihm die Konstitutionsformel



zukommt, so ist dies wohl bei seinen Derivaten, dem Isatin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{OH}$, dem Oxindol,



und dem Indol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}$, der Fall.
Der käufliche Indigo enthält neben dem Indigoblau noch Indigolein, Indigobraun und Indigorot. Er wird aus der Indigopflanze und aus dem Färberwaid gewonnen, worin er in Form eines Glukosids, des Indikans, enthalten ist. Aus diesem wird er durch verdünnte Säuren oder unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft bei Gegenwart von Wasser durch eine Art Gärungsprozeß abgespalten.

Das **Indigoblau** oder Indigotin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, wird im reinen Zustande entweder durch Sublimation aus dem käuflichen Indigo oder durch Oxydation des Indigweiß erhalten.

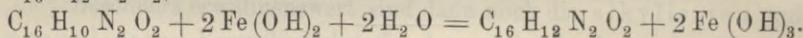
Es stellt ein dunkelblaues, kupferartig schimmerndes, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Äther, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist, sich hingegen in heißem Anilin mit blauer, in heißem Paraffin mit roter Farbe löst. Beim Erhitzen bis gegen 300° C. verwandelt es sich in einen dunkelroten

Dampf, der zu glänzenden, kupferroten Prismen kondensiert werden kann.

Bei der Destillation des Indigo mit Kalilauge entsteht Anilin, beim Kochen mit Kalilauge und Braunstein hingegen Orthoamidobenzoësäure oder Anthranilsäure, $C_6H_4(NH_2).COOH$.

In konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure löst sich Indigo beim Erhitzen zu Indigomonosulfosäure, $C_{16}H_9N_2O_2.SO_3H$, einer in Wasser schwer löslichen Substanz, und zu Indigodisulfosäure, $C_{16}H_8N_2O_2.(SO_3H)_2$, die in Wasser leicht löslich ist und deren Natriumsalz das Indigokarmin des Handels bildet. Diese drei Produkte finden in der Färberei Verwendung.

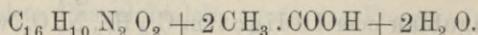
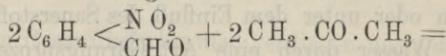
Durch Reduktionsmittel, wie Eisenvitriol und Kalkmilch oder Kalilauge und Traubenzucker, wird das Indigoblau zu **Indigweiß**, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reduziert:



Das Indigweiß bildet ein gelblichweißes Pulver, das in Alkohol, Äther und Alkalien löslich ist und durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Indigoblau oxydiert wird. Darauf beruht das Färben von Wolle, Baumwolle und Leinen (Versuch).

In der Technik werden verschiedene Küpen, d. h. Auflösungen des Indigoblau bei Gegenwart von alkalischen Reduktionsmitteln, hergestellt. So mischt man z. B. für Baumwolle 1 Teil fein pulverisierten Indigo mit 1.5—2 Teilen von kupferfreiem Eisenvitriol, 2 Teilen Kalziumoxyd als Kalkmilch und 100—200 Teilen Wasser und läßt die Mischung unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang zugedeckt stehen. Die ausgekochten Baumwollzeuge werden dann durch die Küpe gezogen, ausgerungen und an die Luft gelegt, wo das an der Baumwollfaser haftende Indigweiß zu Indigoblau oxydiert wird.

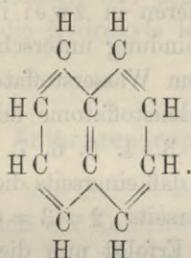
Indigo wurde auch schon synthetisch dargestellt, so z. B. durch Einwirkung von Natronlauge auf Orthonitrobenzaldehyd und Azeton:



4. Naphtalingruppe.

In jenen Teilen des Steinkohlenteers, die zwischen 180 und 230° C. sieden, findet sich ein Kohlenwasserstoff, der sich vom Benzol um einen Mehrgehalt von C_4H_2 unterscheidet, aber mit ihm in seinem chemischen Verhalten die größte Ähnlichkeit besitzt, so daß man fast

alle Arten von Verbindungen von ihm ableiten kann wie vom Benzol selbst. Er heißt Naphthalin, $C_{10}H_8$, und muß wegen seiner Oxydierbarkeit zu Phtalsäure als Benzol angesehen werden, in dem zwei in der Ortho-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die zweiwertige Gruppe (C_4H_4) vertreten sind. Dementsprechend kommt dem Naphthalin folgende Konstitutionsformel zu:



Das Naphthalin bietet uns das Bild eines doppelten, sozusagen zusammengeschweißten Benzolringes. Es findet sich bis zu 30% im schweren Steinkohlenteeröl und entsteht unter anderm bei der Einwirkung der Glühhitze auf verschiedene kohlenstoffhaltige Verbindungen, so beim Durchleiten von Methan, Äthylen, Azetylen, Alkohol, Essigsäure, Äther u. s. w. durch rotglühende Röhren, gleichzeitig neben Benzol, Styrol u. s. w. Diese Bildungsweise erklärt das Vorkommen des Naphthalins im Steinkohlen- und Holzteer. Man gewinnt es aus dem schweren Steinkohlenteeröl durch Stehenlassen bei niedriger Temperatur. Durch Ausschleudern und starkes Pressen wird es vom anhaftenden Öle befreit, dann mit einigen Prozenten konzentrierter Schwefelsäure geschmolzen und nach Entfernung der verharzten Säure destilliert oder sublimiert.

Das Naphthalin bildet weiße, glänzende Blättchen von charakteristisch teerartigem Geruch, die bei $80^{\circ}C$. schmelzen und bei $218^{\circ}C$. sieden, in Wasser unlöslich sind, sich aber in heißem Alkohol und Äther leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösen. Es ist sublimierbar und mit Wasserdämpfen sowie auch für sich bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig (Versuche).

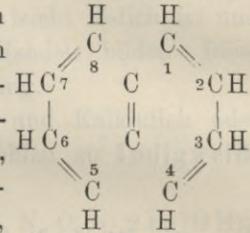
Man verwendet es hauptsächlich zur Bereitung von Phtalsäure, Naphtylaminen und Naphtolen behufs Darstellung von Farbstoffen, seltener zum Karburieren von Leuchtgas. Wegen seiner antiseptischen Wirkung findet es auch Verwendung in der Medizin. Auch zum Abhalten der Motten verwendet man es mit großem Vorteil.

Substitutionsprodukte des Naphtalins.

Je nachdem ein, zwei oder mehrere Wasserstoffatome des Naphtalins durch andere Elemente oder Radikale ersetzt werden, gibt es davon Mono-, Bi- etc. -derivate.

Schon die Monosubstitutionsprodukte, z. B. das Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, existieren in zwei isomeren Modifikationen, die man als α - und β -Verbindung unterscheidet.

Werden die mit einem Wasserstoffatom in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome mit den fortlaufenden Ziffern 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 bezeichnet, so nimmt man an, daß einerseits die Stellung $1=4=5=8$, anderseits $2=3=6=7$, aber 1 nicht gleich 2 sei. Erfolgt nun die Substitution eines Wasserstoffatoms in 1, 4, 5 oder 8, so nennt man das Substitutionsprodukt eine α -Verbindung, im andern Falle eine β -Verbindung.



Das α -**Nitronaphtalin**, $C_{10}H_7 \cdot NO_2$, entsteht durch direktes Nitrieren des Naphtalins und bildet gelbe Prismen, die bei $61^\circ C$. schmelzen.

Das α -**Naphtylamin**, $C_{10}H_7 \cdot NH_2$, entsteht durch Reduktion des α -Nitronaphtalins oder durch Erhitzen eines Gemenges von α -Naphtol und Ammoniak. Es bildet farblose Nadeln, die bei $50^\circ C$. schmelzen, bei $300^\circ C$. sieden und in Alkohol leicht löslich sind. An der Luft bräunt es sich und riecht fäkalartig. In seinem chemischen Verhalten hat es große Ähnlichkeit mit dem Anilin.

Das β -**Naphtylamin** erhält man aus dem β -Naphtol durch Erhitzen mit Ammoniakgas. Es bildet geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, die erst bei $112^\circ C$. schmelzen, aber schon bei $294^\circ C$. sieden. Es ist beständiger als das α -Derivat.

Die α - und die β -**Naphtalinsulfosäure**, $C_{10}H_7 \cdot SO_3H$, entstehen beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und konzentrierter Schwefelsäure und dienen zur Darstellung der Hydroxyl- und Cyan-derivate.

Das α - und das β -**Naphtol**, $C_{10}H_7 \cdot OH$, finden sich im Steinkohlenteer und können bequem aus den Naphtalinsulfosäuren durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden oder aus den Naphtylaminen durch Diazotierung und Verseifung des entstandenen Diazonaphtalins mit heißem Wasser erhalten werden.

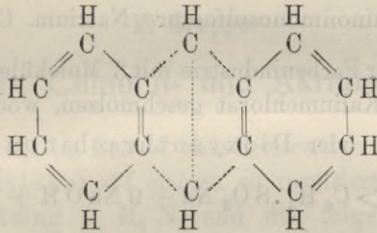
Sie bilden weiße, glänzende Blättchen, die phenolartig riechen, in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Das α -Naphтол schmilzt bei 95° C. und siedet bei 282° C., das β -Naphтол hingegen bei 122° C., bezw. 288° C.

Beide sind flüchtig und besitzen einen phenolartigen Charakter; sie haben aber mehr Ähnlichkeit mit den Alkoholen als die Phenole der Benzolgruppe, indem die Hydroxyle leichter ausgetauscht werden können.

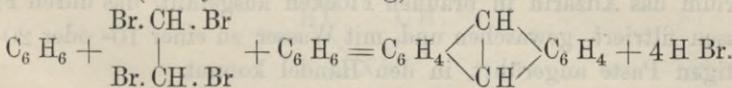
5. Anthrazengruppe.

In den zwischen 270° und 360° C. siedenden Teilen des schweren Steinkohlenteeröls findet sich ein Kohlenwasserstoff, das Anthrazen,

$C_6 H_4$ $\begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array}$ $C_6 H_4 = C_{14} H_{10}$, das als Äthan anzusehen ist, in dem vier Wasserstoffatome durch zwei zweiwertige Benzolreste, $C_6 H_4$, vertreten sind, wie folgende Strukturformel zeigt:

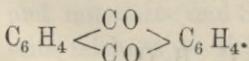


Es entsteht aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen durch die Einwirkung der Glühhitze und kann synthetisch durch Erhitzen eines Gemenges von Benzol, symmetrischem Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid (katalytische Wirkung) erhalten werden:

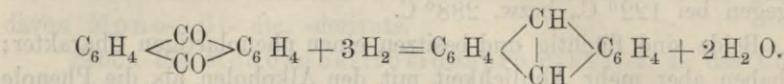


Das Anthrazen bildet farblose Tafeln, die eine schöne blaue Fluoreszenz zeigen. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther schwer, in heißem Benzol leicht löslich, schmilzt bei 213° C. und siedet erst über 360° C.

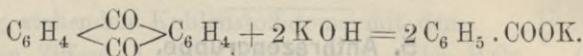
Durch Erhitzen eines Gemenges von Anthrazen und Salpetersäure oder Chromsäure entsteht sein Chinon, das **Anthrachinon**,



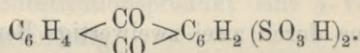
Es bildet glänzende, gelbe Prismen oder Nadeln, die in heißem Benzol löslich sind und bei 277° C. schmelzen. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Anthrazen:



Durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird es in Benzoësäure verwandelt:

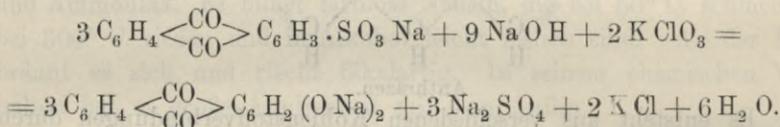


Die **Anthrachinonsulfosäure**, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, entsteht aus dem Anthrachinon durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure neben Anthrachinondisulfosäure,



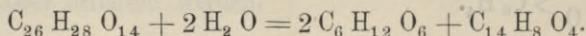
Das anthrachinonmonosulfosaure Natrium, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, wird in der Farbenindustrie mit 3 Molekülen Natriumhydroxyd unter Zusatz von Kaliumchlorat geschmolzen, wodurch

das **Alizarin** oder Dioxyanthrachinon entsteht:



Die Schmelze ist erst in mehreren Tagen fertig. Sie wird in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure wird dann aus dem Alizarinnatrium das Alizarin in braunen Flocken ausgefällt, das durch Filterpressen filtriert, gewaschen und, mit Wasser zu einer 10- oder 20-prozentigen Paste angerührt, in den Handel kommt.

Das Alizarin, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_2 (\text{OH})_2$, wurde bis zum Jahre 1869 ausschließlich aus der Krappwurzel hergestellt, in der es als ein leicht zerfallendes Glukosid, die Ruberythrinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$, vorkommt. Dieses Glukosid wird durch eine Art Gärung, hervorgerufen durch Fermente, oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerlegt:



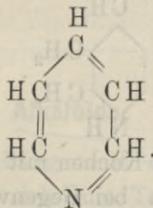
Das Alizarin bildet glänzende, orangerote Prismen oder Nadeln, die bei 289° C. schmelzen, sich in kochendem Wasser wenig, in Alkohol und Äther ziemlich leicht mit gelblichroter, in Alkalien hingegen leicht mit violetter Farbe lösen. Mit den Oxyden der alkalischen Erdmetalle, des Aluminiums, Eisens, Zinns u. s. w., bildet es unlösliche gefärbte Verbindungen, sog. Lacke (Tonerdelack rot, Zinnlack orange, Eisenlack schwarzviolett, Kalklack blau u. s. w.) weshalb es in der Färberei ausgedehnte Verwendung findet. Die zu färbenden Zeuge werden zuerst durch eine Aluminiumazetatlösung oder, wie bei der Türkischrotfärberei, durch das Türkischrotöl (ein eigens präpariertes Rizinusöl) gebeizt und dann durch die alkalische Lösung des Alizarins gezogen, wodurch in der Faser der unlösliche Niederschlag entsteht und fest haftet.

Durch Destillation mit Zinkstaub verwandelt sich das Alizarin in Anthrazen.

V. Gruppe.

Pyridin-, Chinolin- und Akridingruppe.

Denkt man sich im Benzol eine dreiwertige Gruppe $\equiv\text{CH}$ durch den dreiwertigen Stickstoff ersetzt, so resultiert das Pyridin, das die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und die folgende Strukturformel besitzt:



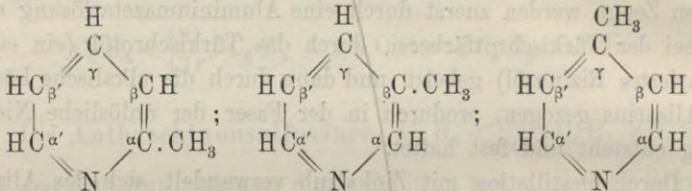
Das **Pyridin** ist sowohl im Steinkohlenteer als auch im Knochen-
teer enthalten und kann daraus durch Säuren abgeschieden werden. Im chemisch reinen Zustande erhält man es durch Destillation seiner Karbonsäuren, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOH}$, über gebranntem Kalk.

Seinem chemischen Verhalten nach ist es eine starke tertiäre Base, die, ähnlich den Aminen, sich mit Methyljodid vereinigen kann und mit Salz- und Schwefelsäure leicht lösliche Salze bildet. Andererseits zeichnet es sich dadurch aus, daß Wasserstoffatome durch Al-

koholradikale, Hydroxyl- und Karboxylgruppen u. s. w. vertreten werden können.

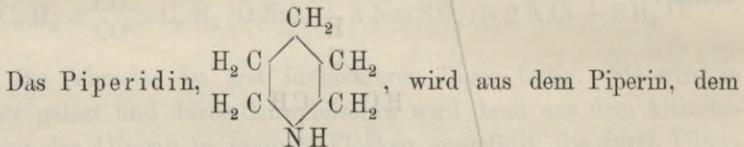
Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 115° C. siedet, einen durchdringenden Geruch besitzt und als Mittel gegen Asthma sowie zum Denaturieren des Alkohols Verwendung findet.

Die **Methylpyridine** oder Pikoline, $C_5H_4N \cdot CH_3$, existieren bereits in drei isomeren Modifikationen, als α -, β - und γ -Pikolin. Die Konstitutionsformel erklären die drei Isomeren:



Die **Pyridinmonokarbonsäuren**, $C_5H_4N \cdot COOH$, entstehen durch Oxydation jener Pyridinderivate, die eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, und sind ihrem chemischen Charakter nach teils Basen teils Säuren.

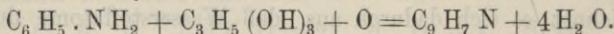
Im Pyridin und seinen Homologen kann die doppelte Bindung, ähnlich wie im Benzol, nur viel leichter, durch Addition von Wasserstoffatomen in die einfache Bindung übergeführt werden; dadurch entstehen die Hydroderivate des Pyridins, unter denen das Piperidin und zwei als Alkaloide bekannte Verbindungen, nämlich das Koniin und das Nikotin, die bei den Alkaloïden besprochen werden, besonders zu erwähnen sind.



Alkaloïd des Pfeffers, durch Kochen mit Alkalien gewonnen, oder aus dem Pyridin durch Natrium bei Gegenwart von Wasser dargestellt.

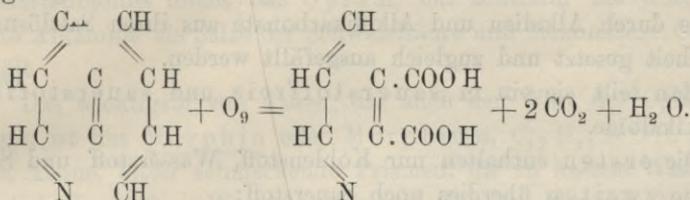
Das **Chinolin**, C_9H_7N , kann als Pyridin angesehen werden, in dem zwei benachbarte Wasserstoffatome durch die zweiwertige Gruppe $—CH:CH \cdot CH:CH—$ ersetzt sind; es steht demnach zum Naphthalin in derselben Beziehung wie das Pyridin zum Benzol.

Synthetisch erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin, Glyzerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol wobei dieses als Oxydationsmittel wirkt:



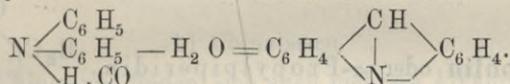
Es findet sich wie das Pyridin im Steinkohlenteer und Knochen-
teeröl und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei
236° C. siedet und einen eigentümlichen Geruch besitzt.

Durch oxydierende Mittel wird es in Pyridindikarbonsäure
übergeführt:



Durch diese Reaktion wird der oben angeführte Zusammenhang
mit dem Naphtalin nachgewiesen, das bekanntermaßen durch Oxy-
dationsmittel in Phtalsäure übergeführt wird.

Das **Akridin**, $\text{C}_{16} \text{H}_9 \text{N}$, entspricht dem Anthrazen im gleichen
Sinne wie die zwei vorausgehenden dem Benzol und Naphtalin; es
findet sich im Rohanthrazen. Synthetisch erhält man es aus dem
Formyldiphenylamin durch Erhitzen mit Chlorzink:



Es ist eine in farblosen Nadeln kristallisierende Base, welche
die Epidermis sowie die Schleimhäute reizt. Seine verdünnten Salz-
lösungen zeichnen sich durch eine blaugrüne Fluoreszenz aus. Unter
seinen Derivaten gibt es einige hübsche Farbstoffe, ähnlich jenen des
Anthrazens.

Alkaloide.

Im innigen Zusammenhange mit dem Pyridin und Chinolin
stehen die Alkaloide, da sie sich zum Teil direkt vom Pyridin ab-
leiten lassen, zum Teil aber bei der Destillation mit Zinkstaub oder
beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Pyridin und Chinolin liefern,
wie Morphin, Strychnin u. s. w.

Die Alkaloide oder organischen Basen im engern
Sinne finden sich in manchen Pflanzen, enthalten durchaus Stick-
stoff und finden wegen ihrer energischen Wirkung auf den Organis-
mus mannigfache Anwendung in der Medizin. Sie besitzen einen
basischen Charakter und bilden mit Säuren lösliche Salze; einige er-

zeugen dabei intensive Farbenreaktionen. In Wasser sind fast sämtliche Alkaloïde so gut wie unlöslich, hingegen sind alle in Alkohol, zum Teil auch in Äther löslich. Durch gewisse Reagenzien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid u. s. w., werden sie aus ihren Lösungen niedergeschlagen, während sie durch Alkalien und Alkalikarbonate aus ihren Salzlösungen in Freiheit gesetzt und zugleich ausgefällt werden.

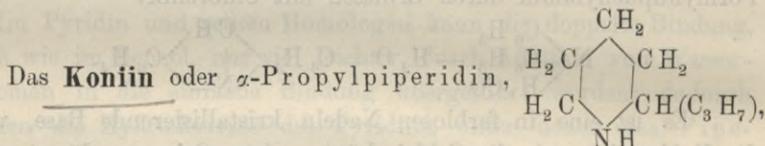
Man teilt sie ein in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Die ersten enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die zweiten überdies noch Sauerstoff;

die ersten sind flüssig und unzersetzt flüchtig, die zweiten gewöhnlich fest, kristallisierbar und nicht unzersetzt flüchtig;

die ersten sind ihrer Konstitution nach Abkömmlinge des Pyridins, die zweiten bezüglich ihrer Konstitution noch nicht oder nur teilweise erkannt.

1. Sauerstofffreie Alkaloïde.



ist als ein Derivat des Piperidins anzusehen, in dem ein Wasserstoffatom einer in der α -Stellung befindlichen CH_2 -Gruppe durch das Radikal Propyl ersetzt ist.

Es findet sich fertig gebildet im Schierling, besonders in dessen Samen und wird daraus durch Destillation mit Kalilauge gewonnen und weiter gereinigt.

Es ist eine giftige, farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, die bei 167°C . siedet und optisch aktiv und zwar rechtsdrehend ist.

In seinem chemischen Verhalten gleicht es den sekundären Aminen.

Das Nikotin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$, dürfte ein Pyridinderivat sein, dessen Konstitution noch nicht sicher erkannt ist.

Es ist eine giftige, farblose, ölige, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Base von betäubendem Geruch, die in einer Wasserstoffatmosphäre unzersetzt destilliert werden kann, sich aber an der Luft rasch bräunt. Sie siedet bei ungefähr 250°C ., findet sich in den Blättern der Tabakpflanze als äpfelsaures Salz und wird daraus durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

a) Opiumbasen.

Der eingetrocknete Milchsafte der grünen Kapseln (Mohnköpfe) des Gartenmohns bildet das Opium, das achtzehn bis jetzt untersuchte Alkaloïde als Salze der Schwefelsäure und Mekonsäure, $C_7 H_4 O_7$, enthält.

Das wichtigste von diesen, das auch den Wert des Opiums bestimmt, ist das Morphin oder Morphium, $C_{17} H_{17} N O (OH)_2$. Es bildet kleine, bitter schmeckende Prismen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich sind.

Das Morphin ist eine einwertige, tertiäre Nitrilbase und bildet mit Säuren Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Das salzsaure, essigsäure und schwefelsäure Morphin werden als Schlafmittel in der Medizin verwendet und geben, mit Salpetersäure übergossen, zuerst eine rote, dann eine gelbe Farbe, während Eisenchlorid diese Lösungen dunkelblau färbt.

b) Chinabasen.

In der Chinarinde finden sich auch mehrere Alkaloïde, von denen das Chinin das wichtigste ist.

Das Chinin, $C_{20} H_{24} N_2 O_2 + 3 H_2 O$, wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Chinarinde ausgezogen, durch Natriumkarbonat gefällt und in Alkohol oder Äther gelöst, woraus es in seidenglänzenden Nadeln oder Prismen, die bei $177^\circ C$. schmelzen, kristallisiert. Es ist eine zweiwertige Base von intensiv bitterem Geschmack, deren salzsaures und schwefelsaures Salz als fiebertreibende Mittel in der Medizin Anwendung finden.

Die verdünnten Chinasalzlösungen zeigen eine prachtvolle blaue Fluoreszenz. Die Lösungen des Chinins drehen die Polarisationssebene nach links.

Charakteristisch für das Chinin ist die Eigenschaft, mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung zu geben.

c) Strychnos-Basen.

In den Samen der Brechnuß (*Strychnos nux vomica*), den sogenannten Krähenaugen, sowie in den Ignatiusbohnen, den Samen der *Strychnos Ignatius*, sind zwei äußerst giftige Alkaloïde enthalten, nämlich das Strychnin und das Bruzin.

Das Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, erhält man durch Auskochen der Brechnüsse oder Ignatiusbohnen mit Alkohol und Ausfällen durch Magnesiumoxyd zugleich mit Bruzin, nachdem man aus dem alkoholischen Auszug zuerst durch Bleioxyd die fremden Beimengungen gefällt hat. Die ausgeschiedenen Alkaloide werden mit kaltem Alkohol behandelt, wobei sich das Bruzin löst, während das Strychnin ungelöst bleibt.

Das Strychnin kristallisiert in rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Äther fast unlöslich sind, sich hingegen in verdünntem Alkohol leicht lösen. Es ist eines der stärksten Gifte und erzeugt Starrkrampf. Mit Säuren bildet es Salze; durch chromsaures Kalium und etwas Schwefelsäure wird es violett gefärbt und gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Chinolin und Indol, beim Destillieren mit Kalk β -Pikolin.

Das Bruzin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, kristallisiert auch in rhombischen Prismen, die aber an der Luft leicht verwittern und in Alkohol leichter löslich sind als das Strychnin. Es ist weniger giftig als Strychnin, gibt mit Salpetersäure eine rote Färbung und liefert mit schmelzendem Kaliumhydroxyd Homologe des Pyridins.

Mit Säuren addiert es sich zu Salzen.

d) Solanum-Basen.

In einigen Nachtschattengewächsen finden sich auch Alkaloide, so z. B. in der Tollkirsche und im Stechapfel das Atropin, im Bilsenkraut das Hyoscyamin u. dgl. m.

Das Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, bildet farblose Prismen und Nadeln von stark bitterem Geschmack, die in Alkohol leicht, in Wasser und Äther schwer löslich sind. Das Atropin besitzt das Vermögen, die Pupille stark zu erweitern; es findet ebenso wie sein schwefelsaures Salz in der Augenheilkunde Verwendung.

Das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, ist im Pfeffer enthalten und zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Piperidin und Piperinsäure.

Das Kokaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, ist in den Blättern der Kokapflanze (Erythroxydon Coca) enthalten und zeichnet sich durch seine schmerzstillende Wirkung aus.

Das Veratrin, $C_{32}H_{49}NO_9$, findet sich in der weißen Nieswurz und im Sabadillsamen und wird durch verdünnte Salzsäure

daraus ausgezogen. Es ist sehr giftig und die geringste Menge davon, in die Nase gebracht, verursacht heftiges Niesen.

VI. Gruppe.

Stoffe, deren Konstitution nicht genau bekannt ist.

1. Terpene.

In verschiedenen Pflanzenteilen, z. B. in den Blüten der Rosengewächse, in den Blättern mancher Lippenblütler, in den Früchten der Doldengewächse, finden sich die sogenannten ätherischen Öle, die durch Destillation der betreffenden Pflanzenteile mit Wasserdampf gewonnen werden und sich von den fetten Ölen dadurch unterscheiden, daß sie Papier nur vorübergehend durchscheinend machen. Sie sind in Wasser unlöslich, mischen sich aber leicht mit Alkohol, Äther und fetten Ölen und sind spezifisch leichter als das Wasser.

In den Harzgängen verschiedener Nadelhölzer bilden sich Harze, die künstlich dadurch zum Ausfluß gebracht werden, daß man die Rinde und das junge Holz anschneidet. Dieses Harz, Terpentin genannt, liefert bei der Destillation mit Wasserdampf das Terpentinöl, während das Kolophonium oder Geigenharz als Rückstand hinterbleibt. Terpentinöl ist eine bei 160° C. siedende, farblose Flüssigkeit, die einen brennenden Geschmack und eigentümlichen Geruch besitzt. In Alkohol ist es leicht löslich und löst selbst Fette und Harze. Man benutzt es zur Bereitung von Firnissen und zum Verdünnen der Ölmalereien.

Sowohl die ätherischen Öle als auch das Terpentinöl sind keine einheitlichen Stoffe; sie enthalten vielmehr zwei oder mehrere Verbindungen, die man als Terpene bezeichnet. Es sind dies flüssige Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Die Terpene haben gewöhnlich annähernd gleiche Siedepunkte — zwischen 160 und 190° C. — und lassen sich nur auf sehr umständlichem Wege voneinander trennen.

Nach ihrem chemischen Verhalten lassen sie sich in drei Gruppen teilen:

1. in Terpene, die sich mit einem Molekül Chlorwasserstoff zur Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ vereinigen, wie das Pinen, der Hauptbestandteil der verschiedenen Terpentinöle, und das Kampfen, das einzige Terpen, das bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und bei 50° C. schmilzt;

2. in Terpene, die sich mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff oder mit vier Atomen Brom zur Verbindung $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, beziehungsweise $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$ vereinigen, wie das Limonen, Dipenten, Sylvestren und Terpinolen;

3. in Terpene, die sich mit Stickstofftrioxyd zu den sogenannten Nitrositen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot 2N_2O_3$ vereinigen, wie das Terpinen und Phellandren.

2. Kampfer.

Die Kampfer sind mit den Terpenen verwandt, enthalten jedoch ein Sauerstoffatom und besitzen die allgemeine Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Ihrer chemischen Natur nach sind sie entweder Ketone oder Alkohole.

Die bekannteste Kampferart ist der gewöhnliche Kampfer, auch chinesischer oder Japan-Kampfer genannt.

Er findet sich in den Spalten des Kampferbaumes (*Laurus Càmphora*), der in China, auf der Insel Hainan und besonders auf Formosa vorkommt. Der Kampfer wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen und bildet eine farblose, durchscheinende und leicht sublimierbare, zähe, kristallinische Masse von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die nur bei Gegenwart von etwas Alkohol pulverisiert werden kann. Er schmilzt bei $175^{\circ}C$. und siedet bei $240^{\circ}C$., verflüchtigt sich aber rasch bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser ist er fast unlöslich und schwimmt auf diesem unter fortwährendem Drehen, welche Bewegung durch eine geringe Fettbeimengung verhindert wird. In Alkohol, Äther, Azeton, Chloroform, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist er löslich; seine alkoholische Lösung ist optisch rechtsdrehend. Er findet Verwendung in der Medizin als Antiseptikum, als Schutzmittel gegen Motten u. s. w.

Durch naszenten Wasserstoff verwandelt er sich in einen sekundären Alkohol, den Borneokampfer: $C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$.

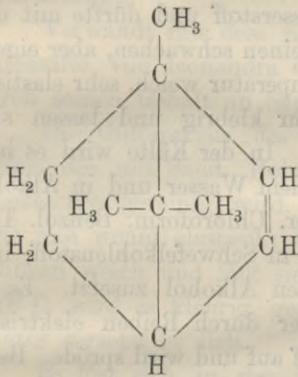
Der Borneokampfer oder das Borneol, auch Bornylalkohol genannt, findet sich in den Markhöhlen von *Dryobalanops Càmphora*, einem auf Borneo, Sumatra und anderen Sundainseln wachsenden Baume, und bildet einen Bestandteil des ätherischen Öls der virginischen Schlangenzwurzel (*Aristolóchia Serpentária*).

Er ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich, ist dem Japankampfer sehr ähnlich, riecht aber gleichzeitig nach Pfeffer. Er bildet sechsseitige Blättchen, die bei $198^{\circ}C$. schmelzen,

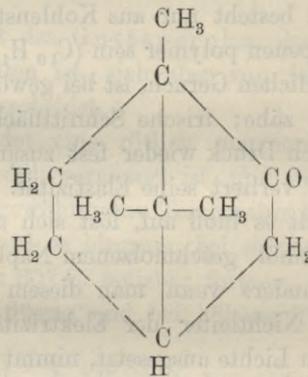
bei 212° C. sieden und sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nicht so rasch wie der gewöhnliche Kampfer, verflüchtigen.

Der Menthakampfer oder das Menthol, $C_{10}H_{20}O$, ist der Hauptbestandteil des Pfefferminzöls (*Mentha piperita*) und bildet eine kristallinische Masse, die bei 42° C. schmilzt und bei 213° C. siedet. Er besitzt auch den Charakter eines einwertigen Alkohols und findet als Antiseptikum und Anästhetikum Verwendung.

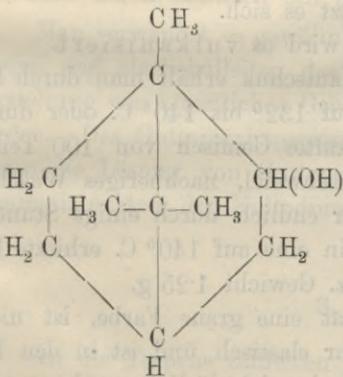
Der Zusammenhang dieser Körper möge durch die folgenden Strukturformeln ersichtlich gemacht werden:



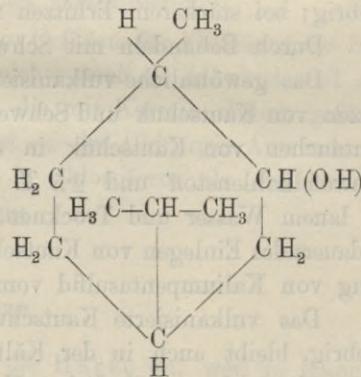
Kampfen.



Kampfer.



Borneol.



Menthol.

Anschließend an die Terpene und Kampfer mag noch das Kautschuk und das Guttapercha besprochen werden.

Das Kautschuk findet sich im Milchsaft vieler in Südamerika und Indien wachsender Wolfsmilcharten, Hundstodarten u. s. w., so

besonders im Milchsaft von *Siphonia brasiliensis*, *Ficus elastica* u. dgl. m., und wird zunächst durch das Eintrocknen des Saftes gewonnen.

Das rohe Kautschuk enthält verschiedene Beimengungen, z. B. Eiweißstoffe, Farbstoffe, Harze, Aschenbestandteile u. dgl. m., und hat verschiedene Farben. Um das Kautschuk im reinen Zustande zu erhalten, zieht man das rohe Kautschuk eingemalt mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus, löst den Rückstand in Chloroform und fällt aus der klaren Lösung das Kautschuk mit Alkohol aus.

Dieses ist im reinen Zustande eine gummiartige, farblose Masse und besteht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff und dürfte mit den Terpenen polymer sein $(C_{10}H_{16})_n$. Es hat einen schwachen, aber eigentümlichen Geruch, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, sehr elastisch und zähe; frische Schnittflächen sind sehr klebrig und lassen sich durch Druck wieder fest zusammenheften. In der Kälte wird es hart und verliert seine Elastizität. In kochendem Wasser und in Alkohol quillt es bloß auf, löst sich aber in Äther, Chloroform, Benzol, Terpentinöl, geschmolzenem Naphtalin sowie in Schwefelkohlenstoff, insbesondere wenn man diesem 8% absoluten Alkohol zusetzt. Es ist ein Nichtleiter der Elektrizität, wird aber durch Reiben elektrisch. Dem Lichte ausgesetzt, nimmt es Sauerstoff auf und wird spröde. Beim Erhitzen bis gegen $120^{\circ}C$. schmilzt es und bleibt dann weich und klebrig; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich.

Durch Behandeln mit Schwefel wird es vulkanisiert.

Das gewöhnliche vulkanisierte Kautschuk erhält man durch Erhitzen von Kautschuk und Schwefel auf 132° bis $140^{\circ}C$. oder durch Eintauchen von Kautschuk in ein kaltes Gemisch von 100 Teilen Schwefelkohlenstoff und 2.5 T. Chlorschwefel, nachheriges Waschen in lauem Wasser und Trocknen, oder endlich durch einige Stunden andauerndes Einlegen von Kautschuk in eine auf $140^{\circ}C$. erhitzte Lösung von Kaliumpentasulfid vom spez. Gewicht 1.25 g.

Das vulkanisierte Kautschuk hat eine graue Farbe, ist nicht klebrig, bleibt auch in der Kälte sehr elastisch und ist in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Kautschuks nicht löslich, sondern quillt darin bloß auf. Es enthält 1 bis 2% Schwefel chemisch gebunden, während der Rest bloß mechanisch beigemischt ist und durch Kochen mit Natronlauge entzogen werden kann (Patentgummi); es findet Verwendung zu Röhren, Platten, Kitten u. dgl.

Hartgummi, Vulkanit oder Ebonit ist Kautschuk, das mit der Hälfte seines Gewichtes Schwefel gemischt und bis auf

150° C. erhitzt worden ist, wobei eine plastische Masse entsteht, die in der Kälte hart und zähe wie Horn ist und sich ziemlich leicht bearbeiten läßt. Es dient als Isolator in der Elektrotechnik und wird zu Kämmen, Federhaltern, Messergriffen, Instrumenten, Scheiben für Elektriziermaschinen und Elektrophore u. dgl. m. verarbeitet. Manchmal mengt man zu besonderen Zwecken noch andere Substanzen, wie Kreide, Schwerspat, Schellack, bei.

Die schwarze Farbe des Kautschuks wird durch Zusatz von Kienruß, die rote durch gefälltes Antimonsulfid und die weiße durch Zinkweiß erzeugt.

Verwandt mit dem Kautschuk ist das Guttapercha, das im Milchsaft von *Isonandra Gutta* enthalten ist, sich aber von jenem durch seinen Gehalt an Sauerstoff unterscheidet.

Das Guttapercha des Handels bildet eine rötlich marmorierte Masse, die mit Sand, Holzstücken u. dgl. vermenget ist und durch Auswaschen gereinigt wird. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, zähe und wenig elastisch; bei 25° C. wird es biegsam, bei stärkerem Erhitzen weich und läßt sich bereits bei 60° C. beliebig formen. Bei 100° C. wird es klebrig, gegen 150° C. flüssig und bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Es löst sich in den Lösungsmitteln des Kautschuks und läßt sich auch durch Erhitzen mit Schwefel vulkanisieren.

Man verwendet es gewöhnlich zu Gefäßen für Flußsäure, zu Isolatoren und als Schalleiter, das gebleichte auch als Zahnkitt und zur Darstellung von künstlichen Gebissen, die mit Karmin rötlich gefärbt werden. Das Guttaperchapapier findet in der Chirurgie Anwendung, ebenso die Lösung von Guttapercha in Chloroform als sogenanntes Traumatizin statt der Kollodiumlösung.

3. Harze.

An die Terpene schließen sich die Harze an, weil ja manche Terpene auch die Fähigkeit besitzen, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluß von chemischen Reagenzien zu verharzen.

Die Harze fließen entweder von selbst oder in Folge gemachter Einschnitte aus den Pflanzen, oder sie werden aus diesen durch Kochen mit Alkohol gewonnen.

Die Harze sind amorphe, spröde, meist glasglänzende Körper, die in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol,

Äther, Fetten und Terpentinöl lösen, welche Lösungen die sogenannten Harzfirnisse bilden. Ferner lösen sie sich in den Alkalien zu den sogenannten Harzseifen, die wie die gewöhnlichen Seifen schäumen und aus ihren Lösungen durch Säuren, nicht aber durch Kochsalz gefällt werden. Ihren chemischen Eigenschaften nach sind die meisten Harze schwache Säuren oder Säureanhydride; beim Schmelzen mit Alkalien geben viele Harze neben Fettsäuren auch Phenole und Säuren der Benzolreihe.

Nach ihrem natürlichen Vorkommen teilt man die Harze in Balsame, Gummi- oder Schleimharze und Hartharze ein.

a) Balsame.

Die Balsame sind dickflüssige, in ätherischen Ölen gelöste Harze. Die bekanntesten sind der Terpentin, der Kopaivabalsam, Perubalsam, Tolubalsam und der Storax.

Im Terpentin findet sich das Terpentinöl und das Kolophonium, das beim Destillieren des Terpentins mit Wasserdämpfen als Rückstand hinterbleibt.

Im Kopaivabalsam ist neben einem Diterpen, $C_{20}H_{32}$, das Kopaivaharz enthalten. Der Kopaivabalsam ist eine gelbe, dickflüssige Masse, die auch als Arzneimittel verwendet wird.

Im Perubalsam finden sich neben Harz noch Zimtsäure und einige ihrer Äther. Er ist eine ölige, dunkelbraune Flüssigkeit, die vanilleartig riecht und in der Parfümerie Anwendung findet.

Im Tolubalsam ist neben Harz vorzüglich Zimtsäure und Benzoësäure enthalten.

Im Storax findet sich außer Harz hauptsächlich Styrazin, Zimtsäure und Styrol.

b) Gummi- oder Schleimharze.

Gummi- oder Schleimharze sind mit Pflanzenschleim und Gummi gemengte Harze, die häufig im Milchsafte der Pflanzen suspendiert vorkommen. Die bekanntesten sind das Ammoniakgummi, der Stinkasant, das Gummigutt sowie Weihrauch und Myrrhe.

Das Ammoniakgummi ist der eingetrocknete Milchsafte von *Dorema Ammoniacum*, kommt im Handel in gelben bis gelbbraunen Körnern vor und liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd neben anderen Produkten das Resorzin.

Der Stinkasant (*Asa foetida*) ist der eingetrocknete Milchsaft von *Scorodosma foetidum* und verdankt seinen üblen Geruch einem schwefelhaltigen ätherischen Öle, $C_{12}H_{22}S_2$. Er findet in der Medizin Verwendung und kommt als rötlichbraune Masse im Handel vor.

Das Gummigutt wird als gelbe Farbe verwendet, ist aber giftig.

Weihrauch und Myrrhe dienen als Räucherungsmittel.

c) Hartharze.

Die Hartharze sind feste, amorphe Substanzen von gelber oder brauner Farbe. Hierher gehören besonders:

der Gummilack oder Schellack, der zu Firnissen, Politurmitteln, Kitten und Siegellack verwendet wird;

der Kopal, der den Kopalfirnis (in heißem Alkohol) liefert;

das Benzoëharz, zur Darstellung von Benzoësäure;

der Bernstein, zu Schmuck- und Rauchgegenständen sowie zur Darstellung von Bernsteinsäure, Bernsteinöl u. s. w. dienend.

+ 4. Proteïne oder Eiweißstoffe.

Im tierischen Organismus sowie auch in Pflanzen finden sich hoch konstituierte, meist kolloïde Verbindungen, das sind solche, deren Lösungen durch Pergamentpapier nicht diffundieren. Sie bestehen aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (in einigen ist auch bis zu 3% Phosphor enthalten) und weichen in ihrer procentischen Zusammensetzung so wenig voneinander ab, daß wir nicht im stande sind, ihre chemische Zusammensetzung auch nur durch eine empirische Formel auszudrücken. Sie enthalten im Durchschnitte 52.7 bis 54.5% Kohlenstoff, 6.5 bis 7.3% Wasserstoff, 15.4 bis 17.6% Stickstoff, 20.9 bis 24% Sauerstoff und 0.3 bis 2.4% Schwefel.

Diese Körper nennt man Proteïne oder Eiweißstoffe. Mit wenigen Ausnahmen, z. B. des im Hanf-, Rizinus- und Kürbissamen enthaltenen Eiweißes, des kristallinisch erhaltenen Eiweißes des Vogeleies, kristallisieren sie nicht.

Man erkennt sie an einigen typischen Farbenreaktionen; so werden sie z. B. durch Kochen mit Salpetersäure gelb gefärbt; mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Merkurinitrat (Millonsches

Reagens) gekocht, geben sie eine rote, mit Kalilauge und sehr wenig Kupfersulfat eine violette Färbung.

Bemerkenswert ist die leichte Abscheidung des Schwefels, indem dieser schon beim Kochen von Eiweiß mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei bildet.

Die Eiweißkörper sind nahezu chemisch indifferente Körper, die im gelösten Zustande optisch aktiv und zwar linksdrehend sind. Aus ihren Lösungen werden sie durch Erhitzen, durch Mineralsäuren (ausgenommen die Phosphorsäure), durch manche Salzlösungen, durch Alkohol, Essigsäure, Gerbsäure u. dgl. ausgefällt oder koaguliert und bilden dann meist amorphe, flockige, weiche, geruch- und geschmacklose Massen. Sie sind außerordentlich leicht veränderlich; so werden sie durch Säuren bei Gegenwart von Zinnchlorür in Ammoniak, Kohlendioxyd und Aminosäuren [Glykokoll, Leuzin, $C_5H_{10}(NH_2) \cdot COOH$, Asparaginsäure, Phenylaminopropionsäure und Tyrosin, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$] zerlegt; bei der Fäulnis entstehen außer den Aminosäuren auch aromatische und Fettsäuren sowie Indol, Kresol,

Skatol oder Methylindol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}$.

Durch die Wirkung pathogener Bakterien, z. B. durch den Diphtheriebazillus, entstehen die giftigen eiweißähnlichen Toxalbumine. Durch Enzyme, wie z. B. durch das Pepsin des Magensaftes und das Trypsin der Bauchspeicheldrüse, werden die Eiweißstoffe in Peptone verwandelt; diese sind in Wasser löslich, diffundieren durch vegetabilisches Pergament und werden durch Hitze nicht koaguliert.

Die Eiweißkörper bilden sich ausschließlich im Pflanzenorganismus durch den Assimilationsprozeß, während der tierische Organismus sie aus den Pflanzen aufnimmt, sie assimiliert und weiter verändert.

Man teilt die Eiweißstoffe in zwei Gruppen: 1. einfache Eiweißstoffe, 2. zusammengesetzte Eiweißstoffe.

Die einfachen Eiweißstoffe lassen sich durch Erhitzen ihrer Lösungen oder durch andere Reaktionen koagulieren und können ohne wesentliche Veränderung ihrer ursprünglichen Eigenschaften nicht mehr gelöst werden. Die zusammengesetzten Eiweißstoffe bestehen aus einfachen Eiweißstoffen und anderen, nicht eiweißähnlichen Stoffen.

Zu den einfachen Eiweißkörpern gehören:

a) die Albumine, die in Wasser löslich sind und durch Erwärmen bis auf 70 bis 75° C. koagulieren. Die bekanntesten Ver-

treter der Albumine sind das Eiereiweiß im Weißen der Vogeleier, das Serumalbumin, der Hauptbestandteil aller Ernährungsflüssigkeiten (des Blutes, Chylus u. s. w.), und das Pflanzen- oder Phytoalbumin.

b) Die Globuline, die in Wasser unlöslich, in verdünnter Kochsalzlösung jedoch löslich sind und beim Erhitzen koagulieren. Ihre wichtigsten Vertreter sind das Globulin in der Kristalllinse des Auges, das Vitellin im Eidotter, Hafer, Mais und in der Erbse, das Myosin der Muskeln und im Samen des weißen Senfs und des Kürbisses.

c) Die Fibrine, die in Wasser und neutralen Salzlösungen unlöslich sind. Zu diesen gehören das Blutfibrin, das einen wesentlichen Bestandteil des Blutgerinnsels bildet und sich beim Schlagen des aus dem Organismus austretenden Blutes ausscheidet, sowie das Pflanzenfibrin oder der Kleber, ein Fibrin, das in den Samen der Getreidearten enthalten ist und nach dem Auskneten der Stärke zurückbleibt.

Zu den zusammengesetzten Eiweißkörpern oder Proteiden gehören:

a) das Tierkasein, das ausschließlich in der Milch vorkommt, in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich ist, sich hingegen in verdünnter Salzsäure oder Kaliumkarbonatlösung leicht löst;

b) das Pflanzenkasein, das hauptsächlich in den Hülsenfrüchten und Mandeln vorkommt, daraus durch Aufkochen mit Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung durch Essigsäure gefällt wird;

c) das Hämoglobin, der Farbstoff der roten Blutkörperchen. Es vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen; so vereinigt es sich in der Lunge mit Sauerstoff zum Oxyhämoglobin, das seinen Sauerstoff wieder abgibt; mit Kohlenoxyd vereinigt es sich zum Kohlenoxydhämoglobin, einer kristallisierenden blauroten Verbindung, die giftig und beständiger als das Oxyhämoglobin ist.

Das Hühnerei.

Das Hühnerei besteht aus der kalkigen Schale, der Schalenhaut, dem geschichteten Eiweiß und dem Eigelb oder Dotter. Bei einem Gewichte von 50—60 g kommen ungefähr 6 g auf die Schale, 36 g auf das Eiweiß und 18 g auf das Eigelb.

Im Eiweiß sind neben Eieralbumin noch Fette, fettsaure Salze und anorganische Salze in Wasser gelöst enthalten. Das Eigelb enthält neben dem Vitellin noch Fett (Eieröl), Farbstoff und Salze.

Die Milch.

Die Milch ist eine schwach alkalisch reagierende, undurchsichtige, weiße Flüssigkeit, die in 85—88 % Wasser 3—4 % Milchfett in Form äußerst kleiner Tröpfchen, der sogen. Milchkügelchen, suspendiert und außerdem noch 0.4—0.7 % Albumin, 2.9—4.8 % Kasein 4—4.8 % Milchzucker und 0.5—0.7 % Salze aufgelöst enthält.

Das Blut.

Das Blut ist eine undurchsichtige, rote, alkalisch reagierende Substanz, die aus einer farblosen Flüssigkeit, dem Blutplasma, und den weißen und roten Blutkörperchen besteht. Es hat einen eigentümlichen Geruch und einen süßlichen Geschmack.

Die roten Blutkörperchen enthalten das Hämoglobin, das ihre rote Farbe bedingt.

In dem Blutplasma, das ungefähr 90 % Wasser enthält, finden sich 7—9 % Eiweißstoffe verschiedener Art im gelösten Zustande, so z. B. das Blutfibrin und das Serumalbumin, dann Fette, Salze und Gase sowie auch die durch den Stoffwechsel unbrauchbar gewordenen Gewebsbestandteile, die durch die Nieren, Lunge und Haut entfernt werden.

Mit den Eiweißkörpern sind die Albuminoide verwandt, von denen das Kollagen, der Hornstoff und das Chitin erwähnt werden mögen.

Das Kollagen (kólla = Leim, gennáo = ich erzeuge) ist die Grundsubstanz der Knorpel, der Knochen und des faserigen Bindegewebes. Es ist in Wasser unlöslich, geht aber bei längerem Sieden mit Wasser in Leim über. Dieser enthält etwa 49—51% C, 6.5—7.5% H, 17—18.8% N und 0.6% S und bildet eine amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die in kaltem Wasser aufquillt, in heißem sich zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst und durch Alkohol sowie durch Gerbsäure gefällt wird. Diese vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des tierischen Organismus zu Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind (Gerben der Haut zu Leder).

Der Leim liefert beim Kochen mit Säuren Glykokoll und Leuzin, aber nur Spuren von Tyrosin.

Gelatine (gelátus = Gallerte) ist ein durch Schwefeldioxyd gebleichter Leim.

Das Keratin (kéras = Horn) oder der Hornstoff findet sich in der Epidermis, in den Haaren, Nägeln, Klauen u. s. w.

Das Chitin bildet den Hauptbestandteil der Körperbedeckung der Gliederfüßer, z. B. der Flügeldecken der Käfer u. s. w.; es ist in Alkalien unlöslich und liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren das Glukosamin, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

Inhaltsverzeichnis.

	Seite		Seite
		A.	
Akridin	137	Amidogruppe	46
Akrolein	75	Amidosäuren	46
Akrylsäure	76	Amidotoluole	118
Albumine	148	Aminbasen	26
Albuminoide	150	Amine	25 u. 45
Aldehyd	21	Aminobernsteinsäure	66
Aldehydammoniak	33	Aminoessigsäure	46
Aldose	80	Aminosäuren	46
Alizarin	134	Ammoniakgummi	146
Alkaliäthylat	32	Ammoniumazetat	37
Alkalimethylat	19	Ammoniumcyanat	101
Alkaloide	137	Ammoniumformiat	22
Alkohol	29	Ammoniumoxalat	64
Alkoholat	19	<u>Amygdalin</u>	99 u. 120
Alkoholisieren	90	Amylalkohol	57
Alkoholometer	31	Amylazetat	58
Alkyl	21	Amylnitrit	58
Allen	75	Amyloid	85
Allylaldehyd	75	Amylum	86
Allylalkohol	75	Amylvalerat	58
Allylen	72	Ananasäther	55
Allyljodid	75	Anilin	111
Allylsenföhl	76	Anilinblau	128
Allylsulfid	76	Anilinviolett	128
Allylsulfokarbylamin	76	Anisol	115
Aluminiumazetat	38	Anthrachinon	133
Aluminiumkarbid	17	Anthrachinondisulfosäure	134
Ameisensäure	20	Anthrachinonsulfosäure	134
Ameisensäurealdehyd	19	Anthranilsäure	130
Amide	47	Anthrazenöl	106
Amidobenzol	111	Antifebrin	112
Amidoessigsäure	46	Äpfeläther	58
		Äpfelsäure	66

	Seite		Seite
Arabin	88	Azetylcyanid	48
Arabinose	88	Azetylen	74
Aräometer	31	Azetylenreihe	74
Aromatische Verbindungen	105	Azetyloxyd	48
Asparagin	66	Azobenzol	113
Asparaginsäure	66	Azoverbindungen	112
Äthan	29	Azoxybenzol	113
Äther	41 u. 43	Azulmsäure	100
Äther, einfacher	42		
Äther, gemischter	42		
Äther, zusammengesetzter	44	B.	
Ätherische Öle	141	Balsame	146
Äthersäuren	65	Basizität der Säuren	21
Ätherschwefelsäure	43	Bassorin	88
Äthylalkohol	29	Benzaldehyd	120
Äthylamin	44	Benzamid	120
Äthyläther	41	Benzin	16
Äthylbromid	39	Benzine	16
Äthylchlorid	39	Benzoëharz	120 u. 147
Äthylcyanid	45	Benzoësäure	120
Äthylen	59	Benzoësäureanhydrid	120
Äthylenalkohol	61	Benzoësäuremethylester	120
Äthylenbromid	61	Benzol	107
Äthylenchlorid	61	Benzolderivate	105
Äthylencyanid	65	Benzoldisulfonsäuren	113
Äthylenglykol	61	Benzolgruppe	107
Äthylenmilchsäure	71	Benzolsulfosäure	113
Äthylenreihe	59	Benzonitril	113
Äthylidenchlorid	60	Benzoylchlorid	120
Äthylidenmilchsäure	71	Benzylalkohol	119
Äthylisocyanid	45	Benzylamin	119
Äthyljodid	39	Benzylbromid	119
Äthylmerkaptan	41	Benzylchlorid	119
Äthylmerkaptide	41	Benzyljodid	119
Äthylmethyläther	42	Berlinerblau	97
Äthylmethylkarbinol	55	Bernstein	66 u. 147
Äthylsulfonsäure	41	Bernsteinsäure	65
Atomistische Verhältnisformel	9	Bestimmung der Halogene	7
Atropin	140	Bestimmung des Phosphors	7
Auringruppe	127	Bestimmung des Sauerstoffs	7
Azetaldehyd	32	Bestimmung des Schwefels	7
Azetamid	37 u. 47	Bestimmung des Stickstoffs	6
Azetanilid	112	Bier	91
Azeton	50	Birnäther	58
Azetondichlorid	50	Bittermandelöl	120
Azetonitril	27	Bittermandelöl, künstliches	111
Azetylchlorid	40	Bittermandelölgrünpuppe	127

	Seite		Seite
Blausäure	98	Cyanverbindungen	94
Bleiazetat	37	Cyanwasserstoffsäure	98
Bleiessig	38		
Bleiferricyanid	97		
Bleiformiat	23	D.	
Bleizucker	37	Dampfdichte	10
Blut	150	Dampfdichtebestimmung	11
Blutfibrin	149	Derivate	3
Blutlaugensalz { gelbes	94	Dextrin	88
{ rotes	96	Dextrose	80
Borneokampfer	142	Diamidotriphenylmethan	127
Borneol	142	Diastase	85 u. 89
Branntwein	30	Diäthylamin	45
Brechweinstein	68	Diazoamidobenzol	112
Brenzkatechin	115	Diazoverbindungen	112
Brenztraubensäure	48	Dibrombernsteinsäure	67
Brombernsteinsäuren	66	Dichlorazeton	50 u. 69
Bromoform	24	Dichlorazetonsäure	69
Bruzin	139	Dichlorbenzole	108
Buchenholzteerkreosot	119	Dichloressigsäure	40
Butan	53	Dicyan	94
Buttersäure	54	Dicyanazetonsäure	69
Buttersäuregärung	93	Digallussäure	124
Butylalkohol	54	Dimethyl	29
		Dimethylamin	26
		Dimethylanilin	112
C.		Dimethylkarbinol	49
Cerotinsäure	59	Dimethylketon	50
Cerylalkohol	59	Dinatriumsalizylat	123
Cetylalkohol	50	Dinitrobenzole	111
Chinin	139	Dioxyanthrachinon	134
Chinolin	140	Dioxybenzole	115
Chinon	116	Dioxypropionsäure	53
Chitin	151	Dipenten	142
Chloral	35	Diphenylamin	112
Chloralhydrat	35	Diphenylaminblau	112
Chlorkohlenstoff	24	Diphenylmethan	126
Chloroform	23	Disulfobenzoësäure	121
Cyamelid	103	Dynamit	53
Cyanate	101		
Cyanessigsäure	46		
Cyngas	100	E.	
Cyanide	99	Ebonit	144
Cyankalium	95 u. 99	Eiereiweiß	149
Cyansäure	103	Eisenlack	135
Cyanursäure	103	Eisessig	36

	Seite		Seite
I.		Karbamid	101
Indican	129	Karbolsäure	114
Indigoblau	129	Karbonsäuren	22
Indigodisulfosäure	130	Karboxylgruppe	21
Indigogruppe	129	Kartoffelstärke	86
Indigokarmin	130	Kaseine	149
Indigomonosulfosäure	130	Kautschuk	143
Indigotin	129	Keratin	151
Indigweiß	130	Kerosin	16
Indol	129 u. 140	Ketone	50
Inversion	81	Ketonsäure	48
Invertin	89	Ketose	81
Isatin	129	Kleber	87 u. 149
Isobernsteinsäure	65	Kleesalz	64
Isobuttersäure	55	Kleister	87
Isobutylaldehyd	55	Kohlenhydrate	79
Isobutylalkohol	55	Kohlenoxydhämoglobin	149
Isocyanide	101	Kohlenstoffbestimmung	4
Isomere Verbindungen	13	Kohlenstofftetrachlorid	24
Isomer im engern Sinne	28	Kokaïn	140
Isopropylalkohol	49	Kollagen	150
Isopropylcyanid	55	Kondensation der Aldehyde	34
Isopropyljodid	49 u. 52	Koniin	138
Isopropylverbindungen	49	Kopaivabalsam	146
Isovaleriansäure	58	Kopal	147
J.		Kreosol	119
Japankampfer	142	Kreosot	119
Jodoform	24	Kresole	118
K.		Kupferazetat	38
Kaffeïn	104	Künstliches Bittermandelöl	111
Kaliumantimonyltartrat	68	Küpe	130
Kaliumazetat	37	L.	
Kaliumbenzoat	120	Lab	89
Kaliumcyanat	101	Laktose	84
Kaliumcyanid	99	Lävulose	81
Kaliumferrocyanid	94	Leichtöl	106
Kaliumnatriumtartrat	68	Leim	150
Kaliumphenylat	114	Leinöl	79
Kaliumtartrat, saures	68	Leuchtöl	16
Kalklack	135	Leukanilin	127
Kalziumoxalat	64	Leukobasen	127
Kampfen	141	Leuzin	148
Kampfer	142	Ligroïn	16
		Limonen	142
		Linksweinsäure	67
		Linoleïn	78

	Seite		Seite
Linolsäure	78	Morphium	139
Lysol	118	Moskovade	84
		Myosin	149
		Myrrhe	147
M.			
Malonsäure	46		
Maltose	85	N.	
Mannit	81	Naphtalin	131
Mekonsäure	139	Naphtalingruppe	130
Menthakampfer	143	Naphtalinsulfosäuren	132
Menthol	143	Naphtole	132
Merkaptide	41	Naphtylamine	132
Metadichlorbenzol	109	Natriumazetat	37
Metaldehyd	33	Natriumsalizylat	123
Metastellung	109	Natronzellulose	86
Metaweinsäure	67	Nikotin	138
Methan	17	Nitrobenzol	111
Methanderivate	14	Nitroglyzerin	53
Methanreihe	17	Nitronaphtaline	132
Methylalkohol	18	Nitroprussidnatrium	96
Methylamin	26	Nitroprussidwasserstoff	96
Methylate	22		
Methyläthylketon	55	O.	
Methylbenzol	117	Olefine	60
Methylbromid	24	Ölsäure	76
Methylchlorid	23	Ölsäurereihe	77
Methylecyanid	26	Ölsüß	52
Methylindol	148	Opiumbasen	139
Methylisocyanid	27	Organische Elementaranalyse	3
Methyljodid	24	Organisierte Naturkörper	1
Methylkarbylamin	27	Orthodichlorbenzol	109
Methylpyridine	136	Orthophtalsäure	125
Methylviolett	112	Orthostellung	109
Milch	150	Orthosulfobenzoësäureimid	121
Milchsäuren	70	Oxalsäure	63
Milchsäuregärung	93	Oxalsäureäther	65
Milchzucker	84	Oxalsäurereihe	65
Mirbanöl	111	Oxamid	64
Mittelöl	106	Oxaminsäure	64
Monobrombenzol	108	Oxindol	129
Monobrombernsteinsäure	66	Oxybenzoësäuren	121
Monochlorbenzol	108	Oxybenzol	114
Monochloressigsäure	40	Oxyessigsäure	46 u. 62
Monochlortoluole	118	Oxyhämoglobin	149
Monojodbenzol	108	Oxypropionsäure	71
Mononitrotoluole	118		
Mörphin	139		

	Seite		Seite
Oxysäuren, Darstellung	63	Pikoline	136
Oxytoluole	118	Pikrinsäure	115
		Pinen	141
		Piperidin	136
		Piperin	136 u. 140
P.		Polymer	33
Palmitinsäure	58	Primärer Alkohol	21
Paracyan	100	Propan	49
Paradichlorbenzol	109	Propionaldehyd	49
Paraffin	16 u. 59	Propionnitril	45
Paraffine	15	Propionsäure	49
Paraldehyd	33	Propylalkohol	49
Paraleukanilin	127	Propylen	70
Pararosamin	127	Propylenglykole	70
Parastellung	109	Propylhalogenverbindungen	51
Paraweinsäure	67	Propylkarbinol	54
Patentgummi	144	Propylpiperidin	138
Pech	106	Propylverbindungen	49
Pentachlorbenzol	111	Propylwasserstoff	49
Pentan	57	Proteide	149
Peptone	148	Proteine	147
Pepsin	89	Pulver, rauchschwaches	86 u. 111
Perchlormethan	24	Putzöl	16
Perubalsam	125 u. 146	Pyridin	135
Petroleum	14	Pyridindikarbonsäure	137
Petroleumäther	16	Pyridinmonokarbonsäuren	136
Pflanzenalbumin	149	Pyrogallol	117
Pflanzenfette	78	Pyroxylin	86
Pflanzenfibrin	149		
Pflanzenkasein	149	Q.	
Pflanzenschleim	88	Qualitative Analyse	3
Pflaster	78	Quantitative Analyse	4
Phellandren	142	Quecksilbercyanid	100
Phenetol	115	Quecksilbermerkaptid	41
Phenol	114		
Phenole	114	R.	
Phenolphthalein	128	Raumchemie	72
Phenylakrolein	126	Rechtswinsäure	67
Phenylakrylsäure	125	Resorzin	116
Phenylallylalkohol	126	Reisstärke	87
Phenyläthylen	125	Rhodankalium	104
Phenyllessigsäure	125	Rohrzucker	82
Phenylglykokoll	125	Rohrzuckerfabrikation	83
Phosphorbestimmung	7	Rosanilin	127
Phtaleine	125		
Phtalsäureanhydrid	125		
Phtalsäuren	125		
Phytoalbumin	149		

	Seite		Seite
Trypsin	89	Weinverbesserung	90
Turnbulls Blau	97	Weizenstärke	87
Tyrosin	148	Wertigkeit der Säuren	22
		Wintergrünöl	122
V.			
Valeraldehyd	58		
Valeriansäure	58	X.	
Veratrin	140	Xanthin	104
Vitellin	149	Xylole	124
Vorlauf	106		
Vulkanit	144	Z.	
		Zelluloïd	86
W.			
Walrat	58	Zellulose	85
Wasserstoffbestimmung	4	Zimtalkohol	126
Weihrauch	147	Zimtsäure	125
Wein	89	Zimtsäurealdehyd	126
Weinessig	35	Zinkmethyl	17 u. 28
Weingeist	29	Zinkmethylat	29
Weinsäure	67	Zinnlack	135
Weinstein	68	Zitronensäure	69
		Zusammengesetzter Äther	44

Auton
Mynz 2.

Heides

Wald

~~Wald~~

~~Wald~~

~~Wald~~

~~Wald~~

~~Wald~~

Wald

Kellern

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000297206