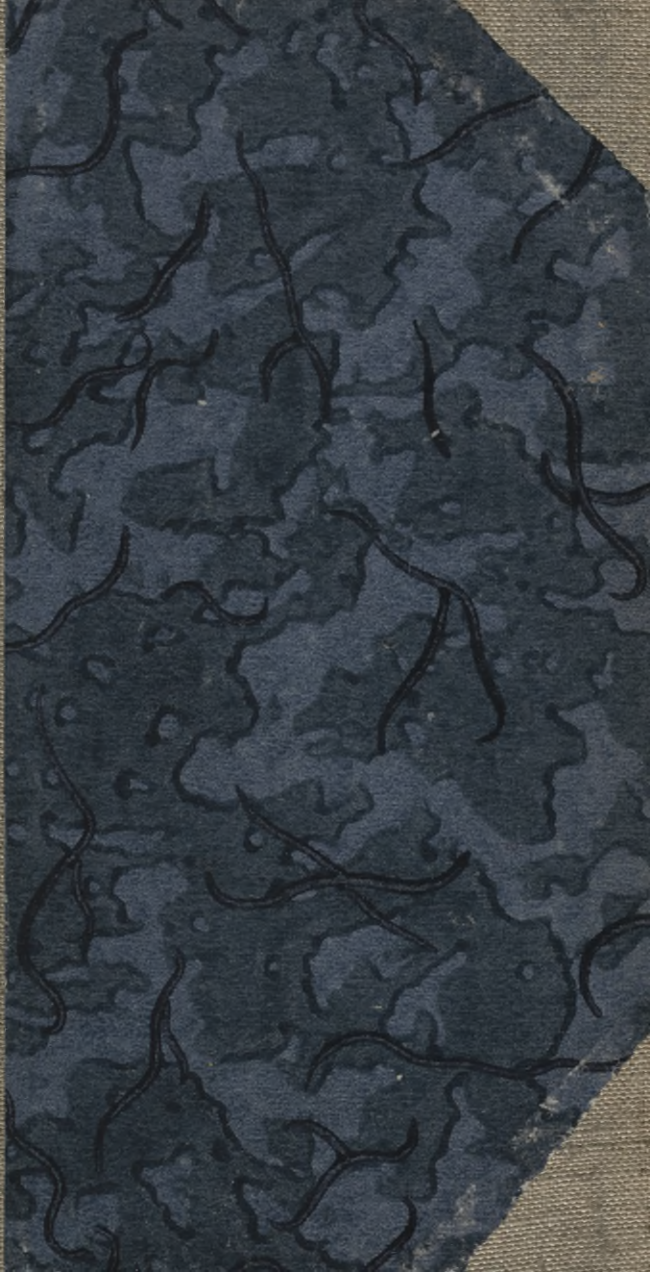
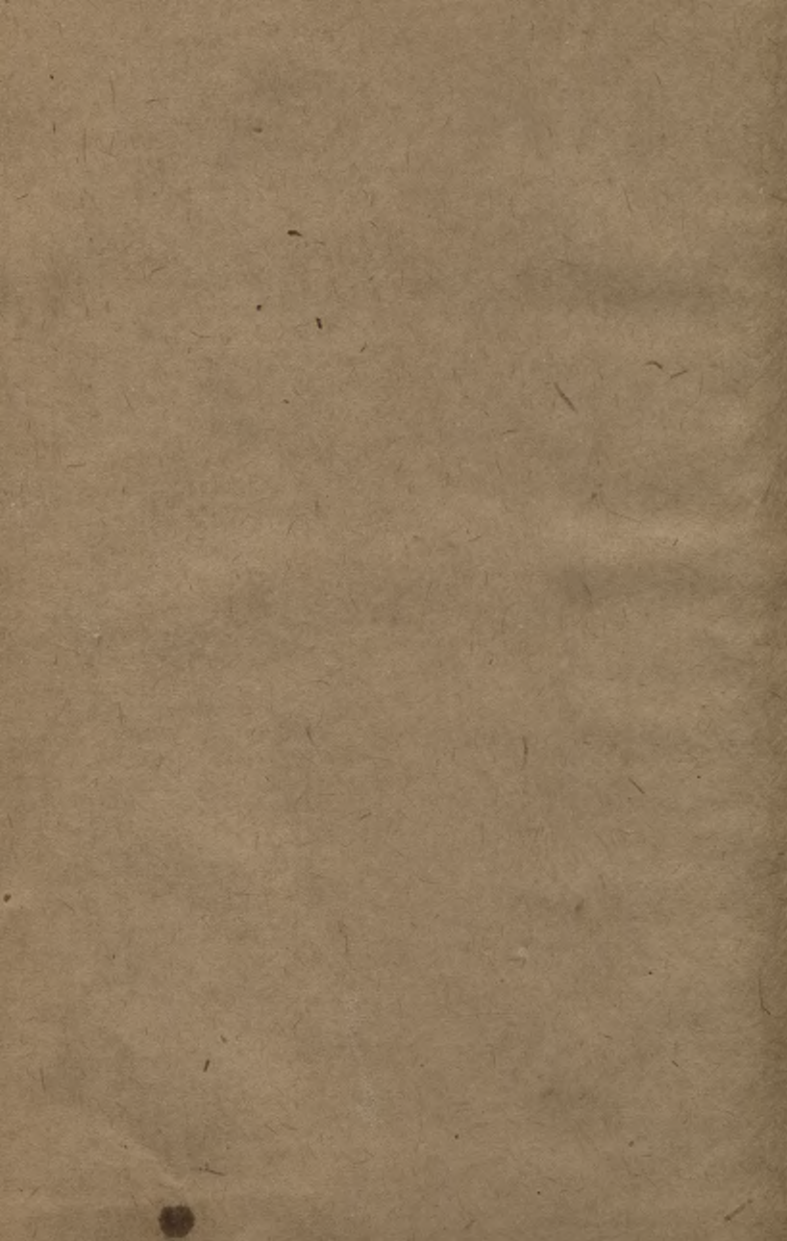


187





Aus Natur und Geisteswelt  
Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen

---

187. Bändchen

Einführung  
in die organische Chemie  
(Natürliche und künstliche Pflanzen- und Tierstoffe)

Von

Dr. B. Bavink

Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage

Mit 9 Abbildungen im Text



Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin 1918



BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW  
1369  
-

Schutzformel für die Vereinigten Staaten von Amerika:  
Copyright 1918 by B. G. Teubner in Leipzig.

Alle Rechte, einschließlich des Übersetzungsrechts, vorbehalten.

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

## Vorwort.

Dem Zweck dieses Werkchens entsprechend, das weder ein kurzgefaßtes Lehrbuch der organischen Chemie, noch eine feuilletonistisch sich auf der Oberfläche haltende Plauderei sein sollte, mußte ich einerseits in der Auswahl und Anordnung des Stoffes von den in den Lehrbüchern üblichen und berechtigten Gesichtspunkten vielfach abweichen, andererseits aber auch, um tiefer eindringen zu können, manches an sich minder Wichtige mit erwähnen. Ich hoffe indessen damit denjenigen Lesern, denen es nicht auf eine möglichst große Summe von Einzelkenntnissen, sondern einen Einblick in die wesentlichen Probleme der Forschung und einen Überblick über die Gesamtheit der Resultate ankommt, einen Dienst getan zu haben, besonders auch den Studierenden und Lehrern der angrenzenden Wissensgebiete — anorganische Chemie, Physik, Biologie usw. — Durch zahlreiche Rückverweisungen und ein ausführliches Sachregister glaube ich die Verständlichkeit auch an schwierigeren Stellen gesichert zu haben. Mit Rücksicht auf diese bitte ich auch einzelne vorkommende Wiederholungen zu entschuldigen.

## Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende zweite Auflage weist gegenüber der ersten starke Veränderungen auf, die zum Teil durch den Fortschritt der chemischen Wissenschaft und Technik bedingt waren, zum Teil auf dem Wunsch des Verfassers beruhen, die Verständlichkeit zu fördern und den Stoff noch sorgfältiger zu sichten. Auch der Weltkrieg, der ja manche Kapitel der organischen Chemie in den Vordergrund des Interesses gerückt hat, ist nicht ohne Einfluß auf die Neugestaltung geblieben. Die allgemeine Einleitung mußte stehen bleiben, wenn das Werkchen ein in sich abgerundetes Ganzes bleiben sollte. Für den weiteren Ausbau der Grundlagen sind die beiden Bändchen dieser Sammlung: „Einführung in die allgemeine und in die anorganische Chemie“ bestimmt. Zahlreiche Abschnitte sind ganz oder fast ganz neu bearbeitet; ganz unverändert ist kaum eine Seite geblieben. So hofft der Verfasser, daß das Werkchen, das in seiner ersten Gestalt durchweg die freundlichste Aufnahme gefunden hat, in der neuen Form noch besser seinem Zweck entsprechen wird.

B. Bavinck.

# Inhaltsverzeichnis.

Seite

## I. Einleitung — Grundbegriffe . . . . . 1

Bedeutung der organischen Chemie.

Grundlehren der allgemeinen und anorganischen Chemie.

1. Einheitliche Stoffe. 2. Element und Verbindung, Analyse und Synthese. 3. Gesetz der konstanten Mengenverhältnisse. 4. Zusammensetzung der organischen Stoffe. 5. Vorkommen und Eigenschaften der vier Hauptelemente C, O, N, H im allgemeinen. 6. Andere Elemente: S, P, Cl, Na, K, Ca, Si, Mg, Fe. 7. Atom- und Molekulartheorie. Formeln. Säuren, Basen, Salze. 8. Kohlendioxyd, Ammoniak, Salpetersäure.

## II. Organische Verbindungen des Kohlenstoffes . . . . . 24

Synthesen organischer Stoffe Isomerie. Theoretische Bedeutung der Synthesen.

Valenz- oder Wertigkeitslehre. Strukturformeln. Reaktionen der OH-Gruppe. Kohlenstoffketten. Namengebung der organischen Stoffe. Allgemeine Einteilung derselben. Praktische Bedeutung der Synthesen.

### A. Verbindungen mit offenen Ketten (Fettkörper) . . . . . 37

1. Petroleum — Grenzkohlenwasserstoffe — Isomeren . . . . . 37

2. Äthylen — Alkohol — Essigsäure — Aldehyd . . . . . 41

3. Holzgeist — Ameisensäure — Formaldehyd — Assimilation . . . . . 47

4. Andere Alkohole und deren Abkömmlinge . . . . . 50

5. Höhere Fettsäuren. — Fette, Seife. — Andere Säuren . . . . . 52

6. Kohlehydrate — Stereoisomerie . . . . . 55

7. Amidoverbindungen . . . . . 65

8. Konstitution der Eiweißstoffe (Proteine) . . . . . 68

### B. Verbindungen mit ringförmig geschlossenen Ketten (Aromatische Verbindungen) . . . . . 73

Steinkohlenteer. Struktur des Benzols. — Isomeren.

1. Benzol und Homologe . . . . . 76

2. Phenole . . . . . 77

3. Nitro- und Amidoverbindungen . . . . . 78

4. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Säuren . . . . . 81

5. Sulfo Säuren . . . . . 84

6. Naphthalin und Anthracen . . . . . 86

7. Teerfarben . . . . . 88

8. Terpene und Kampfer (Riechstoffe) . . . . . 94

9. Alkaloide . . . . . 98

10. Cyanverbindungen. — Harnstoff und Harnsäure . . . . . 101

Tabelle der genannten Elemente und Gruppen . . . . . 105

Register . . . . . 107

## I. Einleitung - Grundbegriffe.

Unter den einschneidenden Veränderungen, die sich infolge des großen Fortschritts der Naturwissenschaften im letztverflossenen Jahrhundert an unserer gesamten Lebenshaltung vollzogen haben, greifen diejenigen, welche auf der modernen hochentwickelten chemischen Industrie beruhen, vielleicht am meisten in unser tägliches Leben ein. Während Dampf und Elektrizität im großen den Verkehr der Menschen untereinander beeinflussen, das Bild unserer Städte umgestalten und selbst die großartigsten Naturbilder — meist nicht zu ihrem Vorteil — verändern, spüren wir die Erfolge der modernen Chemie in erster Linie in unserem eigenen häuslichen Leben, an unserem eigenen Leibe. Es genügt, um das zu beweisen, die Frage, wie uns wohl zumute sein würde, wenn man uns plötzlich die Streichhölzer, das Petroleum, das Benzin, die Teerfarben, d. h. also alle die billigen Tapeten, Tuche usw., die künstlichen Mineralwässer, die Heilmittel wie Aspirin usw. nehmen wollte. Wenn es noch eines weiteren Beweises bedurft hätte, was die chemische Industrie, die vor dem Kriege in Deutschland jährlich fast für eine Milliarde Mark Werte schuf, für unser Vaterland bedeutet, so würde der Krieg diesen Beweis erbracht haben; das näher auszuführen ist wohl überflüssig. — Trotzdem ist kaum ein Zweig der Wissenschaft heute noch weniger populär, als gerade dieser. Wohl pflegen dem Gebildeten einige chemische Grundbegriffe vertraut zu sein, er hat wenigstens eine ungefähre Vorstellung davon, was ein zusammengesetzter Stoff, was ein einfacher oder ein Element ist, kennt auch dem Namen nach eine Reihe der verbreitetsten Elemente: Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Phosphor, Schwefel, Eisen, Kupfer usw. Die letzteren, wie die Metalle überhaupt, sogar von Ansehen. Wenn's gut geht und man auf dem Gymnasium oder der anderen Schule, die man besuchte, etwas von dem wenigen profitiert hat, das da geboten werden konnte, so weiß man auch vielleicht, was der Chemiker unter Analyse und Synthese eines Stoffes versteht, hat mal etwas von geheimnisvollen Urteilchen, genannt „Atome“ und „Moleküle“ oder „Molekeln“ gehört, die nie ein Mensch gesehen hat, aus denen aber angeblich alle Dinge bestehen sollen, aber welchen Wert diese Annahme eigentlich für

die Wissenschaft, für das Verständnis der Welt überhaupt hat, dahinter ist man in der Regel nicht ganz gekommen. Es war auch so langweilig in jenen Stunden, als immer nur die Rede von „Gewichtsverhältnissen der Elemente in einer Verbindung usw.“ war, und als dann gar die „Formeln“ kamen:  $H_2O$  usw., da hörte das Interesse und — das Verständnis auf. Man verzichtete. Chemie war ja auch nur Nebensach. Der Grund für die Schwierigkeit der chemischen Gedankengänge liegt zum nicht geringen Teile in der Fülle von Kunstausdrücken, welche sich diese Wissenschaft geschaffen hat, nächstdem wohl darin, daß den meisten die allerersten Grundbegriffe nicht ganz klar geworden sind, mit denen sie operiert, und endlich in der ganz unauflöselichen Verbindung zwischen Theorie und Experiment, zwischen Hypothese und Erfahrungstatsache, die hier vorliegt. Es ist völlig unmöglich, ein wirkliches Verständnis der alltäglichsten chemischen Erscheinungen zu gewinnen, ohne die Vorstellungsweise der Atomtheorie zu Hilfe zu nehmen. — Was hier von der Chemie im allgemeinen gesagt wurde, gilt in ganz besonderem Maße von der Chemie derjenigen Stoffe, welche den lebenden Körper der Pflanze oder des Tieres zusammensetzen, der sogenannten organischen Chemie. Auch den Gebildeten, welche von den stofflichen Erscheinungen der toten Natur, der anorganischen Chemie, einige Kenntnis besitzen, pflegt die organische Chemie ein Buch mit sieben Siegeln zu sein; wer bloß Wörter, hört oder liest wie: Tetramethylparadiamidotriphenylmethan — und solche gibt es Hunderte in dieser Wissenschaft —, der wendet sich meistens mit Grausen ab. So ist es denn dahin gekommen, daß auch unsere hochgebildeten modernen Menschen, die über alles und noch ein bißchen mitreden können, die sich für Ausgrabungen in Assyrien nicht minder wie für drahtlose Telegraphie, für Künstler des 15. Jahrhunderts ebenso wie für die Fortschritte der Tiefseeforschung interessieren und die wirklich in allen diesen Dingen ein leidliches Verständnis und ein gesundes Urteil besitzen können, daß diesen „allgemein Gebildeten“ einer der wichtigsten und praktisch bedeutungsvollsten Zweige der Wissenschaft völlig verschlossen ist. Sie schlucken, wenn sie krank sind und der Arzt es ihnen verordnet: Antipyrin, Phenacetin, Chinin usw. und haben keine Ahnung, was das eigentlich für Stoffe sind — der Arzt und Apotheker müssen's ja wohl wissen. Unsere Hausfrauen und Köchinnen brauchen Vanillin, Backpulver, Anilinfarben, Salizyl usw., und wir „gebildeten“ Männer und Söhne können ihnen, wenn sie uns fragen, was das eigentlich ist, nichts



antworten. Man füttert die Kinder mit Nährpräparaten, man färbt die Kleider mit prachtvollen Farben, man entwickelt seine photographischen Platten mit Hydrochinon, Metol usw., man schreibt mit Alizarintinte, man redet als Politiker über die künstliche Herstellung von Indigo, Kautschuk, Cocain usw., über Gasangriffe u. dgl. und die Bedeutung dieser Errungenschaften für Volkswirtschaft und Landesverteidigung, aber wie die Wissenschaft das alles zuwege bringt, was das eigentlich ist, davon hat man auch nicht den Schatten einer Vorstellung. — Und dabei ist tatsächlich dieses Vorurteil, als ob die organische Chemie ein so besonders schwieriges Gebiet sei oder eine gewaltige Menge von Gedächtnisarbeit erfordere, kaum begründet. Wer sich einmal über die Grundbegriffe klar geworden ist, für den gibt es in der ganzen Wissenschaft kaum etwas Durchsichtigeres, Einheitlicheres als das imponierende Gebäude dieses Wissenschaftszweiges, das uns in seinen höchsten Räumen direkt bis an die letzten Probleme der Weltanschauung heranzuführt, die freilich selber jenseits des Gebietes der Chemie liegen.

Um auch dem Leser, welcher mit den Grundlehren der anorganischen Chemie nicht völlig vertraut ist, ein Verständnis des weiteren zu ermöglichen, sollen hier zuvörderst die unbedingt notwendigen Vorkenntnisse in möglichster Kürze zusammengestellt werden, wobei wir jedoch auf eingehende Begründungen verzichten müssen.

1. Die in der Natur vorkommenden **Stoffe**, z. B. Wasser, Gesteine, Pflanzensäfte, Blut usw. sind in der Regel keine einheitlichen (reinen) Stoffe, sondern Gemische wechselnder Zusammensetzung. So z. B. enthält alles Brunnen-, Quell-, Regenwasser größere oder geringere Mengen anderer Stoffe aufgelöst, sowohl feste (z. B. Gips, kohlen-saurer Kalk), als flüssige (meist organischer Natur), als gasförmige (z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure usw.). Die Pflanzensäfte sind eine Lösung einer Menge verschiedener Stoffe im Wasser usw. Die Chemie betrachtet aber zunächst nur einheitliche Stoffe. Wenn also von Wasser, Zucker usw. die Rede ist, so ist darunter, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, chemisch reines Wasser, Zucker... zu verstehen. Wie man solches herstellt und was man im streng wissenschaftlichen Sinne unter einem „reinen“ Stoff versteht, ist hier im einzelnen nicht auseinanderzusetzen.

2. Der einzelne Stoff besteht in der Regel aus mehreren einfachen Stoffen, genannt **Elementen**, die in ihm aber so innig miteinander verbunden sind, daß von ihren Eigenschaften meistens nichts mehr wahrzunehmen ist. So besteht das Wasser aus zwei bei gewöhnlicher Tempe-

ratur gasförmigen Stoffen — Wasserstoff und Sauerstoff —, die ihrerseits nicht weiter zerlegbar, also „Elemente“ sind. Man kann das Wasser in diese beiden Elemente auf verschiedene Weisen, u. a. mit Hilfe eines elektrischen Stromes zerlegen. Umgekehrt kann man diese beiden Elemente sich wieder verbinden lassen, wenn man sie im richtigen Verhältnis miteinander mischt und dann das Gemisch anzündet oder einen elektrischen Funken durchschlagen läßt. Das bloße Gemisch, auch im richtigen Verhältnis, ist also noch nicht die Verbindung der beiden Elemente. Das gilt für alle Verbindungen überhaupt. Die Erklärung dafür wird unten erhellen. Man nennt die Zerlegung eines Stoffes in seine Elemente „Analyse“, die Zusammensetzung desselben aus den Elementen (aber nicht das bloße Mischen) „Synthese“. Im weiteren Sinne heißt Synthese überhaupt die Zusammensetzung eines Stoffes aus einfacheren Bestandteilen, auch wenn diese noch nicht gerade die Elemente sind. — Der Elemente kennt man bisher ungefähr 80, eine Zusammenstellung der in diesem Bändchen vorkommenden findet sich am Schluß. Unter Analyse im engeren Sinne versteht man die planmäßige Untersuchung der Zusammensetzung eines Stoffes und zwar nicht nur auf die Art der in ihm enthaltenen Elemente oder einfacheren Bestandteile, sondern auch auf die genaue prozentische Zusammensetzung hin. (Qualitative und quantitative Analyse.) Die quantitativen Analysen aller bekannten Stoffe haben ausnahmslos die Gültigkeit des ersten Grundgesetzes der Chemie ergeben:

3. Die prozentische Zusammensetzung eines bestimmten Stoffes aus seinen Elementen ist stets und überall dieselbe. So erhält man bei der Analyse des Wassers beispielsweise, mag dieses stammen, woher es wolle, wenn es nur reines Wasser ist, stets auf zwei Raumteile Wasserstoff einen Raumteil Sauerstoff. Durch dieses unabänderliche Mengenverhältnis unterscheidet sich die Verbindung wiederum wesentlich vom Gemisch.

4. Sämtliche organischen Stoffe, deren es viele Hunderttausende gibt, bestehen aus einigen ganz wenigen Elementen, der Hauptsache nach aus den vier Elementen: Kohlenstoff (Kohle), Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff. Neben diesen sind in kleineren Mengen in Pflanzen und Tieren fast stets enthalten: Schwefel, Phosphor, Eisen, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Chlor, Silicium und in winzigen Mengen auch andere Elemente, die hier keine Rolle spielen. Es ist notwendig, zunächst die Haupteigenschaften dieser Elemente, insbesondere

der vier wichtigsten „Lebenselemente“, ihr Vorkommen und ihre allgemeine Rolle im Haushalt der Natur kurz zu skizzieren:

5. Daß Wasserstoff und Sauerstoff die Bestandteile des Wassers sind, wurde soeben schon erwähnt. Der **Sauerstoff** ist das verbreitetste Element der Erde. Nach ungefähre Schätzung beträgt sein Gewicht die Hälfte des Gesamtgewichts der festen Erdkruste. Frei, d. h. unverbunden findet er sich in der atmosphärischen Luft, von der er in der Nähe der Erdoberfläche etwa  $\frac{1}{5}$  ausmacht. Die übrigen  $\frac{4}{5}$  sind der Hauptsache nach Stickstoff; nebenher enthält die Luft kleine Mengen von seltenen Elementen: Argon, Helium usw., die darin erst kürzlich entdeckt sind, außerdem stets wechselnde Mengen von Wasserdampf und Kohlensäure. Der die Atmung und Verbrennung in der Luft unterhaltende Bestandteil ist allein der Sauerstoff. Nimmt man ihn heraus, so vermag in dem Rest weder ein Tier mehr zu atmen noch eine Flamme zu brennen (Stickstoff!). Bei beiden Vorgängen verbindet sich der aus der Luft entnommene Sauerstoff mit den Bestandteilen des lebenden Körpers bzw. des verbrennenden Gegenstandes. Da unter diesen beim lebenden Körper stets, bei unseren Brennmaterialien meistens Kohlenstoff sich befindet, so muß sowohl durch die Atmung, wie durch die Verbrennung in unseren Öfen, Lampen usw. stets eine große Menge der Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff entstehen. Dies ist das „Kohlensäure“ genannte, allgemein bekannte Gas, das aus Selterswasser, Bier, Champagner usf. schäumend in Bläschen entweicht; es muß nach dem Gesagten sich stets in der Atmosphäre finden. Wie kommt es denn aber, daß nicht im Laufe kurzer Zeit der freie Sauerstoff gänzlich verbraucht und die Luft dafür mit Kohlensäure angefüllt, also zum tierischen Leben untauglich wird? Als Antwort hierauf genüge fürs erste die Andeutung, daß die Pflanzen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes die Kohlensäure wieder zerlegen, den Kohlenstoff zurückbehalten und zum Aufbau der mannigfaltigen organischen Stoffe verwenden, hingegen den Sauerstoff zum größten Teil wieder in Freiheit setzen und somit der Atmosphäre zurückgeben. Dieser der tierischen Atmung gerade entgegengesetzte Vorgang heißt **Assimilation**. — Neben ihm her geht allerdings in den Pflanzen auch eine Sauerstoffatmung wie bei den Tieren, die bei Nacht sogar ausschließlich vorliegt und auch am Tage bei allen denjenigen Pflanzen allein sich abspielt, die kein Blattgrün enthalten (Pilze u. a.). Solche Pflanzen assimilieren überhaupt nicht. Bei den grünen Pflanzen überwiegt aber bei Tage die Assimilation die Atmung bei weitem.

Der Sauerstoff führt seinen Namen daher, daß viele seiner Verbindungen, aber keineswegs alle, den Charakter einer Säure haben (s. S. 17). Die Namen des Stickstoffs und Wasserstoffs werden nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich sein. Zur Abkürzung bedient man sich in der Chemie gewöhnlich des Anfangsbuchstabens des lateinischen (griechischen) Namens eines Elements, dem in zweifelhaften Fällen ein zweiter Buchstabe hinzugefügt wird. So heißt Sauerstoff O (Oxygenium von oxys = sauer, gennao = erzeugen), Wasserstoff H (Hydrogenium von hydor = Wasser), Stickstoff N (von Nitrogenium, nitrum = Salpeter, der Stickstoff ist ein Bestandteil dieses Salzes), Kohlenstoff C (Carbo). — Die anderen Elemente siehe unten in der Tabelle. — Vorgänge wie Atmung und Verbrennung, bei denen sich Sauerstoff mit anderen Elementen verbindet, nennt man Oxydationen, den gegenteiligen Vorgang, also die Trennung der Verbindung des Sauerstoffs mit anderen Elementen Reduktion. Die Assimilation ist also ein Reduktionsvorgang. Den bei einer Oxydation neu entstehenden Stoff nennt man das Oxyd des betreffenden sich mit Sauerstoff verbindenden oder sich „oxydierenden“ Elements (Eisenoxyd, Kohlenoxyd). Die Oxydations- und Reduktionsvorgänge zählen zu den häufigsten und wichtigsten aller chemischen Veränderungen überhaupt. Eine Oxydation ist z. B. das Anlaufen oder Rosten der Metalle an der Luft, das Verwesfen tierischer und pflanzlicher Substanzen; Reduktionsvorgänge sind u. a. die Darstellungen vieler Metalle, z. B. Eisen, Zinn aus ihren in der Natur in großen Mengen vorkommenden Oxyden (Erzen). Diese Reduktion wird in der Regel durch Kohle bewirkt (im Hochofen), die sich in der Glühhitze mit dem Sauerstoff des Oxyds verbindet, wobei dann das Metall in Freiheit gesetzt wird.

Im kleinen wird die Reduktion von Metalloxyden und überhaupt von sauerstoffhaltigen Verbindungen oft durch Wasserstoff ausgeführt, indem man diesen unter mäßigem Erwärmen über das Oxyd leitet. Dabei verbindet sich der Wasserstoff dann mit Sauerstoff zu Wasser = Wasserstoffoxyd. Jede derartige Reduktion durch C oder H ist also gleichzeitig auch ein Oxydationsprozeß. Wasserstoff ist überhaupt in der Chemie, speziell in der organischen Chemie, das wichtigste Reduktionsmittel. Wir müssen nun auch auf dieses Element noch einen Blick werfen. Um es in größeren Mengen herzustellen, gießt man verdünnte Schwefelsäure auf Zink oder Eisen.<sup>1)</sup> Es entweicht dann unter Auf-

1) Erklärung s. S. 18.

schäumen ein brennbares, farb- und geruchloses, sehr leichtes Gas, eben der Wasserstoff. Daß er brennbar ist, erklärt sich aus seiner Neigung, sich mit Sauerstoff (aus der Luft) zu verbinden. Beim Brennen einer Wasserstoffflamme entwickelt sich natürlich Wasserdampf, da ja Wasser das Oxyd des Wasserstoffs ist. Da letzterer auch ein Bestandteil fast aller unserer Brennmaterialien, wie aller aus dem Pflanzen- und Tierreich stammenden Stoffe (s. oben) ist, so erklärt es sich hierdurch, warum die Töpfe von unten naß werden, wenn man auf Gas, Spiritus oder Petroleum kocht, und warum die Lampenzylinder, solange sie noch kalt sind, sich von innen beschlagen. Daß Wasserstoff wegen seiner Leichtigkeit — er ist  $14\frac{1}{2}$  mal leichter als Luft — zum Füllen von Luftballons benutzt wird, ist bekannt. Da er das leichteste aller Gase ist, der leichteste aller irdischen Stoffe überhaupt, so bezieht man die spezifischen Gewichte der Gase auf ihn. „Sauerstoff hat das spezifische Gewicht 16“ soll also heißen: 1 Liter O ist 16 mal schwerer als 1 Liter H; entsprechend sind Angaben zu deuten wie: Kohlenäure hat das spezifische Gewicht 22, Stickstoff 14 uß.

Noch einige besondere Worte über den Kohlenstoff, das wichtigste der vier Lebens-elemente, das eigentliche Grundelement der Organismen. Daß er in allen aus der organischen Natur stammenden Verbindungen wie Holz, Zucker, Stärke . . . enthalten ist, ist leicht dadurch nachzuweisen, daß man diese Stoffe bei Luftabschluß erhitzt. Es entweichen dann Gase und Dämpfe, die sich zum Teil durch Abkühlung wieder verflüssigen lassen und aus einem Teil des Kohlenstoffs nebst den leichter flüchtigen Elementen H, O, N bestehen; zurück bleibt ein „verkohlter“ schwarzer Rest, der außer C nur noch die etwaigen mineralischen, erdigen Bestandteile des betreffenden Stoffes — die sogenannten Aschenbestandteile — enthält (diese bleiben auch dann unverbrannt zurück, wenn man durch genügende Sauerstoffzufuhr den betreffenden Stoff ganz, einschließlich des Kohlenstoffs, verbrennt). Im großen haben sich Vorgänge ähnlicher Art in der Natur seit Jahrtausenden abgespielt und spielen sich noch heute so ab in den Steinkohlen- und Braunkohlenlagern und Torfmooren. Alle drei sind als mehr oder minder stark verkohltes Holz zu betrachten; der Gehalt an freiem Kohlenstoff hängt in erster Linie von dem Alter der betreffenden Schicht ab. Fast reiner Kohlenstoff sind die Anthrazitkohlen.

In den Gasanstalten bereitet man bekanntlich durch „trockene Destillation“ der Kohlen, d. h. durch Erhitzen derselben in Gefäßen, die bis

auf ein Abzugsrohr geschlossen sind, das Leuchtgas; nebenher gewinnt man durch Abkühlung der entweichenden Dämpfe verschiedene Flüssigkeiten, eine wässerige, welche Ammoniak (s. unten) enthält, und eine dicke braunschwarze, den Steinkohlenteer. In den Gefäßen hinterbleiben die Koks, d. i. freier Kohlenstoff, dem noch die unverbrennlichen (Aschen-) Bestandteile beigemischt sind. Nimmt man statt der Steinkohlen, die ja schon halb verkohltes Holz sind, frisches Holz, so erhält man begreiflicher Weise mehr Gas, bei den hohen Holzpreisen ist es indessen trotzdem vorteilhafter, Gas aus Kohlen zu bereiten, zumal der „Holzteer“ nicht so wertvoll ist wie der Steinkohlenteer. Beide spielen in der organisch-chemischen Industrie eine hervorragende Rolle. Statt des Ammoniakwassers erhält man bei der trockenen Destillation des Holzes eine saure Flüssigkeit, den sogenannten Holzessig. Der Rückstand ist Holzkohle, die (von der Asche abgesehen) ziemlich reiner Kohlenstoff ist.

6. Betrachten wir nun noch ganz flüchtig die anderen im Organismus vorkommenden Elemente: Schwefel und Phosphor sind allgemein bekannt. Verbrennen sie an der Luft, d. h. vereinigen sie sich mit O, so entstehen Oxide, bei Schwefel ein Gas, bei Phosphor ein fester weißer Körper, welche mit Wasser sich zu sauren Flüssigkeiten — schweflige Säure und Phosphorsäure — vereinigen. Steht schweflige Säure länger an der Luft, so geht sie durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure über. Diese besteht somit aus Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff; die Phosphorsäure aus H, P und O. Beide Säuren kommen in mehreren der wichtigsten organischen Substanzen vor. — Chlor ist in freiem Zustande nicht in der Natur zu finden. Macht man es aus seinen in großen Mengen vorhandenen Verbindungen frei, so erhält man ein gelblich-grünes Gas von erstickendem Geruch, das Schleimhäute und Lunge stark angreift. Seine beiden wichtigsten Verbindungen sind Salzsäure (= Chlornatrium) und Kochsalz (= Chlornatrium). Die wichtige Rolle des letzteren bei der tierischen Verdauung ist allgemein bekannt. Wahrscheinlich bildet sich aus dem Kochsalz im Magen zunächst Salzsäure und ist diese das die Verdauung bewirkende Mittel (s. auch unten S. 72).

Das im Kochsalz enthaltene Metall Natrium, sowie das ihm äußerst ähnliche Kalium, und das beiden wieder ziemlich ähnliche Calcium können in freiem Zustande ebenfalls in der Natur nicht vorkommen, da sie eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, daß sie beim bloßen Liegen an der Luft sich in kurzer Zeit völlig oxydieren.

Diese Oxyde ziehen dann gleichzeitig Wasser aus der Luft an und verbinden sich damit zu sogenannten Hydroxyden, also Stoffen, die einerseits aus dem Metall (Na, K, Ca), anderseits aus O und H bestehen. Diese drei Hydroxyde sind vielgebrauchte Stoffe. Das Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd werden unter dem Namen Alkali und Natron oder, im Wasser gelöst, als Kali- und Natronlauge in der Seifenfabrikation, zum Reinigen, besonders zum Abwaschen alter Ölfarbenanstriche und sonst in der chemischen Industrie in großen Mengen verbraucht. Noch viel bekannter ist das Calciumhydroxyd, es ist der gelöschte Kalk (oder Ätzkalk), der zum Bauen gebraucht wird. Bekanntlich entsteht er aus „gebranntem“ Kalk durch Übergießen mit Wasser unter starker Erhitzung. Der gebrannte Kalk wird seinerseits durch das Erhitzen des in der Natur massenhaft vorkommenden Kalksteins erhalten. Letzterer ist „kohlen-saurer Kalk“, d. i. eine Verbindung von Ca, C und O. Durch das „Brennen“ verliert diese Verbindung Kohlen-säure, d. h. den Kohlenstoff und einen Teil des Sauerstoffs. Es hinterbleibt Calciumoxyd ( $\text{Ca} + \text{O}$ ), eben das ist der gebrannte Kalk, der sich dann mit Wasser zum Hydroxyd vereinigt.

Da die Pflanzen unbedingt zum Aufbau ihrer Stoffe die sogenannten Nährsalze, d. h. gewisse Metallverbindungen, nötig haben, so muß dem Ackerboden, wenn er zu wenig davon enthält, das Fehlende in Gestalt von „Dünger“ zugeführt werden. Besonders leicht tritt ein Mangel an Kalium ein, da der Boden meistens von diesem Element nicht viel enthält. Kalisalze spielen daher als Düngemittel eine große Rolle. Deutschland ist in der glücklichen Lage, große Kalisalz-lager (das größte bei Staßfurt) zu besitzen; für unsere Volkswirtschaft ist das eine ganz außerordentlich wichtige Geldquelle. — Einer Düngung auf die übrigen Metalle bedarf es meistens nicht. Notwendig ist jedoch oft die Zufuhr der anderen nichtmetallischen Bestandteile jener Nährsalze, vor allem der Schwefelsäure und Phosphorsäure, und daneben die Zufuhr von Stickstoffverbindungen. Letzterer Punkt wird unten ausführlicher zu erörtern sein. Zur Düngung auf die beiden anderen genannten Stoffe dienen meistens Gips (schwefelsaurer Kalk) und Thomasmehl (phosphorsaurer Kalk). Was endlich die letzten beiden der oben angeführten Elemente, die Metalle Magnesium und Eisen, anlangt, so spielen diese in der Chemie der lebendigen Organismen insofern eine sehr große Rolle, als sie Bestandteile derjenigen beiden Stoffe sind, die die tierische Atmung und die pflanzliche Assimilation vermitteln, nämlich

des sogenannten Hämoglobins, d. i. des roten Blutfarbstoffes und des Blattgrüns oder Chlorophylls. Das erstere ist eine Eisen-, das letztere eine Magnesiumverbindung. Wir kommen auf diese Stoffe unten im speziellen Teil näher zurück und bemerken hier nur, daß die beiden zu ihrer Bildung notwendigen Metalle so weit verbreitet sind, daß ein Mangel daran in der Regel nicht eintreten kann. Von den Metallen selbst ist das Eisen allgemein bekannt. Das Magnesium ist ein silberweißes, zähes, sehr leichtes Metall, das an der Luft sich oberflächlich oxydiert und entzündet mit sehr heller, bläulicher Flamme verbrennt (Blitzlicht, „Wunderkerzen“).

Das oben mit aufgeführte Silicium kommt für uns nur insoweit hier in Frage, als seine wichtigste Verbindung, die Kieselsäure (bestehend aus Si und O), in einigen Fällen das Material für die harten, steinigen Teile der Pflanzen oder Tiere abgibt. So z. B. sind die scharfen Ranten der Grashalme und die Panzer vieler Infusorien aus diesem Stoff aufgebaut. Die Kieselsäure findet sich sonst in großen Mengen in der Natur, als Sand, Quarz, Bergkristall, Feuerstein u. a. m. — Ihr Vorkommen im Organismus ist selten, die meisten harten Gebilde desselben, die Muschelschalen, Schneckenhäuser u. a. bestehen nicht aus Kieselsäure, sondern aus kohlensaurem Kalk.

7. Nachdem wir hiermit die notwendigsten Kenntnisse über die in Frage kommenden Elemente kurz angeführt haben, bleibt uns noch übrig, die entbehrlichen theoretischen Erörterungen aus der allgemeinen Chemie anzustellen.<sup>1)</sup>

Als bekannt darf heute wohl die Annahme der Wissenschaft vorausgesetzt werden, daß alle Körper ohne Ausnahme aus einer Unmenge sehr kleiner Teilchen bestehen, die wir nur wegen ihrer außerordentlichen Kleinheit auch mit dem besten Mikroskop nicht wahrnehmen können, ähnlich, wie wir ja den Strand des Meeres aus größerer Entfernung als eine gleichmäßige gelbe Fläche, eine Wolke als gleichmäßige graue Wand betrachten, obwohl wir wissen, daß ersterer aus lauter einzelnen Sandkörnchen, letztere aus einer Menge feiner Tröpfchen besteht. — Man nennt die kleinen Teilchen, aus denen die wägbaren Stoffe bestehen, Massenteilchen oder Molekeln (moles = Masse).

1) Zur weiteren Ausgestaltung des im folgenden kurz und in lediglich dogmatischer Form anzudeutenden Bildes sei auf die beiden anderen Bändchen des Verfassers „Einführung in die allgemeine Chemie“ (582) und „Einführung in die anorganische Chemie“ (598) verwiesen.



Die durchschlagenden Gründe, die zu dieser Annahme geführt, und die zahlreichen neueren Experimentaluntersuchungen, welche sie ganz direkt als zutreffend erwiesen haben, können hier nicht dargelegt werden.<sup>1)</sup> Die neuere Wissenschaft hat Mittel und Wege gefunden, die Zahl der Molekeln in einem bestimmten Quantum Stoff, z. B. in einem cem Wasserstoff usw., festzustellen, woraus sich natürlich auch sofort das Gewicht der einzelnen Molekel ergibt. Im angeführten Falle gilt, daß 1 cem Wasserstoff bei 0° und gewöhnlichem Atmosphärendruck 27,6 Trillionen Molekeln enthält. Dividiert man das Gewicht eines cem Wasserstoffs, d. h. 0,0000896 gr durch diese Zahl, so hat man sofort das Gewicht einer Molekel.

Für die Chemie jedoch kommt es zunächst auf diese erst in letzter Zeit genau bestimmbar gewordenen absoluten Größen gar nicht an. Wesentlich ist für sie vielmehr das, was wir ohne Rücksicht darauf über den inneren Bau der Molekeln selbst ermitteln können. Hierüber hat die Chemie eine Reihe weiterer Annahmen zu der allgemeinen Annahme der Existenz der Molekeln hinzuzufügen, die wir nun kennen lernen müssen.

Da die Stoffe im allgemeinen, mit Ausnahme der Elemente, zusammengesetzter Natur sind, so müssen auch ihre Molekeln mindestens so viel Unterteile enthalten, als Elemente in dem betreffenden Stoff stecken. Also eine Molekel Kochsalz (Chlornatrium) muß mindestens einen Unterteil Chlor und einen Unterteil Natrium enthalten. In gleicher Weise kann man sich die Molekeln aller zusammengesetzten Stoffe bestehend denken aus sehr kleinen Teilchen der Elemente. Diese letzten kleinen Teilchen, mit denen wir es in der Chemie zu tun haben, also die kleinsten Quanta der Elemente, die in zusammengesetzten Molekeln vorkommen, nennt man **Atome** (atomos = unteilbar), da sie für unsere chemischen Hilfsmittel bislang sich als nicht weiter teilbar erwiesen haben.<sup>2)</sup> Man könnte nun denken, diese Atome seien ganz dasselbe wie die Molekeln der Elemente, und in der Tat hat man das früher gemeint. Der wesentlichste Fortschritt der modernen chemischen Wissenschaft aber beginnt da, wo man zwischen Molekel und Atom auch bei einem Element unterscheiden lernte.

1) Genaueres darüber wolle man in dem Bändchen: „Moleküle, Atome, Weltäther“ dieser Sammlung (von G. Mie) nachlesen.

2) Abgesehen wird hier von den Tatsachen der Radioaktivität, die in ein ganz neues Kapitel der Wissenschaft hinein gehören. Wir reden hier von Unzerlegbarkeit im Sinne der bisherigen analytischen Chemie.

Wir haben allen Grund anzunehmen, daß wenigstens in den meisten und wichtigsten Fällen die Atome der Elemente für sich allein im freien Zustande nicht existieren, daß vielmehr in Ermangelung anderer fremdartiger Atome sich die gleichartigen Atome untereinander ebenso verbinden, wie sie es sonst mit denen anderer Elemente tun. Den so entstandenen Atomkomplex, gleichgültig ob derselbe nun aus verschiedenartigen Atomen wie beim Kochsalz oder aus gleichartigen Atomen wie z. B. beim Chlor besteht, nennen wir eine Molekel. Es kommen daneben aber auch einatomige Molekeln vor. Da wir auf die genauere, quantitative Begründung dieser Annahmen hier nicht eingehen können, so wollen wir nur ein paar allgemeine Gründe anführen. Einmal erinnern wir uns an das S. 4 über den Unterschied von Gemisch und Verbindung Gesagte. In einem Gemisch der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff haben wir durcheinander Wasserstoff-Molekeln und Sauerstoff-Molekeln, die, soweit wir wissen, aus je zwei Atomen H und je zwei Atomen O bestehen. Sollen nun aus diesem Gemisch sich Wassermolekeln bilden, welche gleichzeitig H- und O-Atome enthalten, so müssen jene Molekeln erst in ihre beiden Atome zersprengt werden, damit die dann für einen Augenblick freien Atome sich sofort wieder in anderer Gruppierung zu Wassermolekeln vereinigen können. Hierzu ist eine gewisse Arbeit notwendig, und eben daher erklärt es sich, daß wir das Gemisch der beiden Gase H und O erst anzünden oder einen elektrischen Funken durchschlagen lassen müssen, damit aus ihm Wasser wird. — Zum anderen erklärt die Annahme, daß freie Atome in der Regel nicht dauernd existieren, die Tatsache, daß viele Elemente dann am stärksten aufeinander oder auf andere Verbindungen einwirken, wenn sie gerade selber aus einer Verbindung frei gemacht werden oder, wie man sagt, *in statu nascendi* (im Zustande des Entstehens) sind. So wirkt Wasserstoff, der schon eine Zeitlang frei war, vielfach auf sauerstoffhaltige Verbindungen nicht reduzierend (S. 6), die sehr leicht und vollständig reduziert werden durch „Wasserstoff in statu nascendi“, d. h. dadurch, daß man sie in das Gemisch von Zink und Schwefelsäure bringt, in dem sich Wasserstoff entwickelt. Diese Art von Reduktion wird gerade in der organischen Chemie sehr oft gebraucht.

Die nächste Aufgabe der Chemie wäre nun, zu bestimmen, wieviel Atome eines jeden Elements in der Molekel einer bestimmten Verbindung, z. B. Kochsalz, Wasser, Salzsäure, stecken, sodann weiter, zu zeigen, wie alle chemischen Vorgänge sich begreifen lassen als ein Wechsel-

spiel der Atome, als abwechselnde Vereinigung derselben zu Molekeln und Trennung der Molekeln in ihre Atome. Um die Zusammensetzung einer Molekel und auch die gegenseitigen Umsetzungen kurz andeuten zu können, bedient man sich der „chemischen Formeln“. Nach allgemeiner Übereinkunft bezeichnet man durch H, O, N usw. stets ein Atom des betreffenden Elements. Die Molekel einer Verbindung wird dann dargestellt, indem man die sie zusammensetzenden Atome einfach nebeneinander stellt, z. B.  $\text{HCl}$  = eine Molekel Salzsäure,  $\text{NaCl}$  = eine Molekel Kochsalz. Sind in einer Molekel mehrere Atome von gleicher Art, z. B. Wassermolekel  $\frac{\text{H}}{\text{H}}\text{O}$ , so wird das durch eine Zahl rechts unten an dem betreffenden Atom ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bezeichnet, während vorge setzte Zahlen sich stets auf die ganze Molekel beziehen (also  $2\text{H}_2\text{O}$  bedeutet zwei Wassermolekeln). Für die Molekeln der Elemente hat man dann je nach der Atomzahl zu schreiben  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{S}_6$  usw. Es fragt sich nun: Woher weiß die Chemie diese Formeln für die Stoffe? Welchen Zweck hat überhaupt die Theorie?

Es ist schwierig, diese Fragen in gedrängter Kürze zu beantworten. Um einigermaßen vollständig zu sein, müßten wir sehr weit in das Gebiet der allgemeinen Chemie ausholen. Wir beschränken uns hier auf das unumgänglich Notwendige. Um das zu verstehen, verabreden wir jetzt, daß die Gewichte der Atome der Elemente und danach auch die Gewichte der von ihnen gebildeten Molekeln der Verbindungen — die sogenannten Atomgewichte und Molekulargewichte — durch eine passend kleine Einheit gemessen werden sollen. Als solche wählen wir das Gewicht des H-Atoms, des leichtesten von allen. Demnach bedeutet die Angabe, daß das Atomgewicht des O = 16 sei, soviel als: ein Atom O wiegt 16 mal mehr als ein Atom H; ebenso sind Angaben wie  $\text{N} = 14$ ,  $\text{C} = 12$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 2 + 16 = 18$ ,  $\text{Na} = 23$ ,  $\text{Cl} = 35,4$ ,  $\text{NaCl} = 58,4$  zu deuten (s. die Tabelle am Schluß). Offenbar braucht man, um alle diese Zahlen zu erhalten, nicht die absoluten Gewichte der Atome und Molekeln, sondern nur ihre Verhältnisse zu kennen, da ja diese Zahlen alle nur angeben, wievielmals schwerer das eine Atom ist als das andere (H). Aber woher sie nehmen?

Gesetzt wir wüßten, daß Salzsäure die Formel  $\text{HCl}$  hat, d. h. daß in einer Molekel Salzsäure je ein Atom H und Cl stecken. Nun ergibt die quantitative Analyse (s. S. 4) der Salzsäure stets auf 1 g H 35,4 g Cl. Da dies Verhältnis 1 : 35,4 für jedes beliebige

Quantum gilt, so gilt es auch für eine Molekel. Das heißt aber, daß die Gewichte der sie zusammensetzenden Atome H und Cl sich wie 1 : 35,4 verhalten, oder was dasselbe ist, daß Cl das Atomgewicht 35,4 hat.

Gesetzt weiter, wir wüßten irgendwoher, daß die Wassermolekel die Formel  $H_2O$  hat, so ist klar, daß dann auf demselben Wege aus einer quantitativen Analyse des Wassers das Atomgewicht des O, folgt. Diese Analyse ergibt das Gewichtsverhältnis 1 : 8. Wenn sich nun die Gewichte von 2 H : 1 O wie 1 : 8 verhalten, so müssen sich die Gewichte von 1 H : 1 O wie 1 : 16 verhalten, also ist das Atomgewicht des Sauerstoffs  $O = 16$ . Aber nun sind wir immer noch so klug wie vorher, denn woher die Formeln nehmen? Klar ist vorläufig nur dies: sind die Formeln bekannt, so ergeben die Analysen die Atomgewichte. Dies läßt sich nun aber auch umkehren: sind die Atomgewichte bekannt, so ergeben die Analysen die Formeln. In der That: ist  $Cl = 35,4$  und  $O = 16$ , so muß das Gewichtsverhältnis jeder Verbindung von Cl und O sich durch diese Zahlen selber oder einfache Vielfache (Multipla) davon ausdrücken lassen. Gibt es z. B. eine Verbindung, die die Molekeln  $Cl_2O$  besitzt (Chloroxyd), so muß diese das Gewichtsverhältnis  $(2 \cdot 35,4) : 16$  oder rund  $71 : 16$  haben und umgekehrt, hat sie laut Analyse dies Gewichtsverhältnis, so muß sie die Formel  $Cl_2O$  haben. Diese Verbindung existiert nun wirklich, und nun ist es wohl klar, worauf zunächst die ganze Theorie hinausläuft. Ist die Annahme von den Atomen und Molekeln überhaupt richtig, so müssen die Gewichtsverhältnisse der Elemente in allen Verbindungen sich stets durch die gleichen Zahlen oder ihre Vielfachen, nämlich eben die Atomgewichtszahlen, ausdrücken lassen. Jede Verbindung  $H_xO_yCl_z$  der drei Elemente H, O, Cl z. B. muß im Gewichtsverhältnis  $(1 \cdot x) : (16 \cdot y) : (35,4 \cdot z)$  zusammengesetzt sein, wo x, y, z drei nicht zu große ganze Zahlen (1, 2, 3, 4, 5 usw.) bedeuten. Tatsächlich gibt es drei derartige Verbindungen, nämlich  $1 : 16 : 35,4 = H O Cl$ ,  $1 : 48 : 35,4 = H O_3 Cl$  und  $1 : 64 : 35,4 = H O_4 Cl$ . Dies Gesetz, das sog. Gesetz der multiplen Proportionen, gilt ganz allgemein, und eben um seinetwegen ist in erster Linie die Atom- und Molekulartheorie 1804 von Dalton in die Wissenschaft eingeführt worden.

Aber immer sind wir nun mit der Frage noch nicht fertig: woher die grundlegenden Formeln z. B.  $HCl$ ,  $H_2O$ ? Wenn z. B. Salzsäure die Molekeln  $H_2Cl$  hätte, so ergäbe sich ein anderes Atomgewicht für Cl (71), und alle anderen Molekeln, die Cl enthalten, bekämen andere Formeln.

Daß nun die von der heutigen Wissenschaft allgemein angenommenen Atomgewichte und dementsprechend auch die danach bestimmten Formeln und Molekulargewichte der Verbindungen die richtigen sind, läßt sich auf sehr vielerlei Weisen dartun.

Es mögen hier nur zwei der zahlreichen Gründe angeführt werden.

1. Für alle im Gaszustande befindlichen oder in den Gaszustand überführbaren Stoffe — Elemente wie Verbindungen — gilt der Satz, daß ihre spezifischen Gewichte im Gaszustande sich verhalten wie die von der Chemie angenommenen Molekulargewichte. Es gilt z. B. folgende Tabelle:

	Wasserstoff	Sauerstoff	Wasserdampf	Salzsäure	Kohlendioxyd
Molekel . . . . .	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	HCl	CO <sub>2</sub>
Molekulargewicht	2	32	18	36,4	44
Gewicht . . . . .	0,0896	1,429	0,806	1,63	1,98 gr

je eines Liters bei 0°.

Die beiden Zahlenreihen sind, wie man leicht nachweist, miteinander proportional. Diese Gesetzmäßigkeit fiel bei Annahme anderer Atomgewichte und Formeln weg. Ihre Erklärung geht uns hier nichts an. Wir weisen jedoch noch darauf hin, daß umgekehrt die Bestimmung des spezifischen Gewichts im Gaszustande somit einen Rückschluß auf die Größe des Molekulargewichts eines Stoffes gestattet.

2. Ordnet man die Elemente nach den Atomgewichten in eine Reihe, so ergibt sich, daß Elemente, die um je acht Stellen auseinanderstehen, also das 1., 9., 17. usw., das 2., 10., 18. usw. die größte Ähnlichkeit miteinander haben. Man nennt diese Regelmäßigkeit das „periodische System“ der Elemente. Um es ganz durchzuführen, muß man freilich eine Reihe von Stellen offen lassen, also annehmen, daß da Elemente stehen müßten, die uns vorläufig noch unbekannt sind. Es lassen sich dann aber aus der Stellung eines solchen Elements im periodischen System ziemlich genau im voraus die Eigenschaften desselben berechnen, und wirklich sind schon mehrfach Elemente, deren Existenz man auf diese Weise prophezeit hatte, hinterher entdeckt worden und haben alle Voraussetzungen glänzend bestätigt. Auch diese ganze offenbar tief in der Natur der sogenannten Elemente begründete Gesetzmäßigkeit fiel weg, wenn man andere als die heute gebräuchlichen Atomgewichte nähme.

Solcher Gründe gibt es nun noch eine ganze Anzahl, und da sie alle übereinstimmend für die jetzigen Atomgewichte zeugen, so dürfen

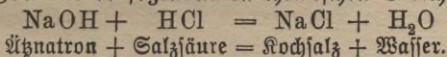
wir wohl, von einzelnen Ausnahmen abgesehen, sagen: unsere heutigen Formeln und Atomgewichte stellen die wirklichen Verhältnisse im allgemeinen richtig dar. Es gibt insbesondere neben der eben angeführten noch eine Reihe anderer Methoden, um das Molekulargewicht einer Verbindung (z. B.  $H_2O = 18$ ,  $NaCl = 58,4$ ) einwandfrei zu bestimmen, das ist besonders für die organische Chemie von grundsätzlicher Bedeutung, wie wir sehen werden.

Zum Schluß dieses allgemeinen Exkurses in die Theorie der chemischen Verbindungen ist es nötig, noch kurz eine Gruppe von Stoffen zu betrachten, die seit alter Zeit im Vordergrund der Betrachtung gestanden haben wegen ihrer leichten Umwandelbarkeit ineinander und der großen Regelmäßigkeit der dabei vor sich gehenden Reaktionen. Es sind die **Säuren, Basen und Salze**. Wir werden damit zugleich auch einen Vorgang erklären, den wir oben nur nebenher erwähnten, nämlich die Erzeugung des Wasserstoffs aus Metallen (Zink) und Säuren (Schwefelsäure).

Was Säuren sind, glaubt jedermann zu wissen. Es ist freilich im Sinne der Chemie mancher Stoff eine Säure, der gar nicht sauer schmeckt; wir werden sehen, warum. Die sauer schmeckenden Stoffe haben sämtlich noch eine andere Eigenschaft gemeinsam, sie verändern viele Pflanzenfarben, meistens in Rot. Besonders empfindlich ist gegen Säuren ein blauer, aus einer gewissen Flechtenart gewonnener Farbstoff, den man Lackmus nennt. Man benutzt Papier, welches mit einer Lösung dieser Farbe getränkt ist, deshalb als Erkennungsmittel für Säuren. Das rotgefärbte Lackmuspapier wird nun durch eine Reihe anderer Stoffe sofort wieder blau, z. B. durch Ätzkali und Ätznatron (s. S. 9), gelöschten Kalk, Soda, Pottasche, Seife, Salmiakgeist u. a. m. Solche Stoffe nennt man basisch oder alkalisch, auch sie besitzen sämtlich einen gemeinsamen Geschmack, den jeder wohl von der Soda her kennt; sie machen, in Wasser gelöst, die Haut schlüpfrig und wirken ätzend, zerfressend auf Kleider, Papier, Haut, wenn sie länger damit in Berührung sind. Ganz besonders wirksam sind in dieser Beziehung das Ätzkali und Ätznatron, daher ihr Name.

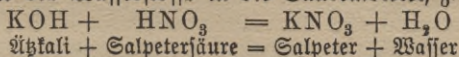
Was aber sind Salze? Es gibt eine ganze Reihe von Stoffen, die auch im gewöhnlichen Leben diesen Namen führen. Wir nennen nur: Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Kleesalz usw. Alle diese Salze hängen einerseits mit bestimmten Säuren, andererseits mit gewissen Basen zusammen.

Gießt man Salzsäure und eine Lösung von Ähnatron (Natronlauge) zusammen und probiert dasjenige Verhältnis aus, bei welchem die Mischung gerade sich weder sauer noch basisch verhält, d. h. weder blaues Lackmuspapier rot, noch rotes blau färbt, so schmeckt sie salzig, und, wenn man sie verdunstet, so hinterbleibt in der That ein Salz, unser gewöhnliches Kochsalz. Ganz entsprechend würde man Glaubersalz erhalten, wenn man Schwefelsäure und Natronlauge nähme, Salpeter, wenn man Salpetersäure und Kalilauge mischte u. s. w. Was ist nun hier vor sich gegangen? Am einfachsten und übersichtlichsten drückt man das in Form einer sogenannten chemischen Gleichung aus:

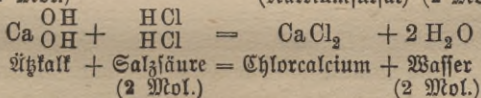
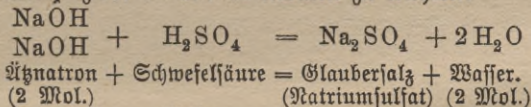


Man sieht, wie sich hiernach die Atome der Molekeln HCl und NaOH von Säure und Base ausgetauscht haben. Dabei entsteht außer dem Salz noch Wasser, und zwar aus dem H-Atom der Säure und dem O- und H-Atom der Base.

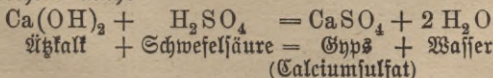
Entsprechend liegt die Sache bei allen derartigen Vorgängen. Alle Säuren enthalten H-Atome, eins oder mehrere, alle Basen enthalten eine gleiche Zahl von O- und H-Atomen, außerdem in der Regel ein Metallatom. Bei der Salzbildung vereinigen sich die H und OH jedesmal zu  $\text{H}_2\text{O}$ , und das Metallatom tritt an Stelle des Wasserstoffs in die Säuremolekel, z. B.:



oder, um auch je ein Beispiel für eine Säure mit 2 H-Atomen oder eine Base mit je zwei O- und H-Atomen zu wählen:

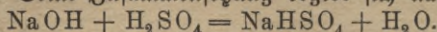


Dem entsprechend auch:



Diesen Vorgang nennt man Neutralisation, das entstandene Salz ist ein neutraler, d. h. weder saurer noch basischer Stoff.

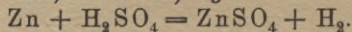
Nimmt man nur halb so viel Natronlauge, als zur Neutralisation einer bestimmten Menge Schwefelsäure nötig wäre, d. h. rechnet man auf eine Molekel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur eine Molekel  $\text{NaOH}$ , so erhält man trotzdem beim Verdunsten der Lösung ein Salz, das aber stark sauer schmeckt und doppelt schwefelsaures oder saures schwefelsaures Natron genannt wird. Seine Zusammensetzung ergibt sich nach der Formel



Es ist also seine Molekel dadurch aus der Molekel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstanden, daß nur ein H-Atom durch das Metallatom Na ersetzt ist. Offenbar sind derartige „saure Salze“ nur möglich bei Säuren mit mehreren ersetzbaren H-Atomen, sogenannten mehrbasischen Säuren.

Wir können somit zusammenfassend sagen: Salze entstehen aus Säuren, wenn deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metalle ersetzt ist. Dieser Ersatz geht stets dann vor sich, wenn man das Metall in Gestalt einer Base, d. h. mit O und H verbunden, mit der Säure zusammenbringt; der aus der Säure frei werdende H findet dann in den O- und H-Atomen der Base neue Partner, mit denen er  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln bildet.

In zahlreichen Fällen geht indessen die Salzbildung, d. h. der Ersatz der H-Atome einer Säure durch Metalle auch schon vor sich, wenn man einfach die Säure auf das Metall gießt. Die Metalle scheiden sich je nach der Fähigkeit hierzu in zwei große Gruppen. Es können den H ohne weiteres aus der Säure vertreiben K, Na, Ca, Al, Zn, Fe u. a., nicht dagegen Cu, Pb (Blei), Ag (Silber), Au (Gold) u. a. m. Hiernach erklärt sich nun die Herstellung des Wasserstoffgases aus Zink und Schwefelsäure nach der Gleichung



Das Zn-Atom ersetzt gleich 2 Atome H. Das gebildete Salz heißt Zinkvitriol oder schwefelsaures Zink. — Man benennt die Salze also entweder nach der Säure und Base, wie oben salpetersaures Kali usw., oder nach der Säure und dem Metall. Viele Salze haben indessen auch noch besondere Namen, wie schon aus den angeführten hervorgeht.

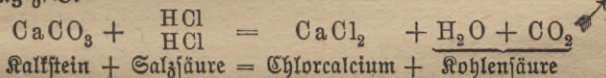
Wir hoffen, daß sich der Leser nunmehr bei Bezeichnungen wie „phosphorsaures Kalk“, „saures Kalisalz der Weinsäure“ usw. etwas denken kann.

Damit sei das Gebiet der allgemeinen, theoretischen Erörterungen vorläufig verlassen. Bevor wir uns aber zum eigentlichen Thema wenden, betrachten wir noch



8. diejenigen Verbindungen, welche für die Pflanzen das Rohmaterial abgeben zur Erzeugung der organischen Stoffe. Neben dem Sauerstoff der Luft und dem Wasser, das in allen Säften als Lösungsmittel die Hauptmenge ausmacht, das insbesondere ferner die Salze des Bodens der Pflanze zuführt, sind das hauptsächlich drei Stoffe: Kohlendioxyd  $\text{CO}_2$  — Ammoniak  $\text{NH}_3$  — Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ .

a) Kohlendioxyd entsteht, wie schon oben S. 5 erwähnt, durch Verbrennung von Kohlenstoff in Luft oder reinem Sauerstoff. Führt man diese Verbrennung in einer Flasche aus (Abb. 1) und schüttelt nachher mit Wasser tüchtig um, so löst sich das entstandene Gas  $\text{CO}_2$  im Wasser auf, und die Flüssigkeit erweist sich im Geschmack sowie durch ihre Wirkung auf Lackmus als eine schwache Säure. Da zu einer solchen jedoch Wasserstoff unbedingt mit erforderlich ist, so müssen wir annehmen, daß sich durch Vereinigung der Molekeln  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  eine neue Verbindung der Formel  $\text{H}_2\text{CO}_3$  gebildet hat und diese also die eigentliche Säure vorstellt. Es ist freilich unmöglich, diese Verbindung rein herzustellen; bei dem Versuche dazu zerfällt sie stets in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ . In der Chemie jedoch versteht man unter Kohlenensäure nur diesen Stoff ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) und nennt  $\text{CO}_2$  mit Bezug darauf das Anhydrid der Kohlenensäure. Die Salze der Kohlenensäure sind alle von der Formel  $\text{H}_2\text{CO}_3$  durch Ersatz von H gegen ein Metall abgeleitet zu denken.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist Soda,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Pottasche,  $\text{CaCO}_3$  kohlen-saurer Kalk, der in der Natur als Kalkstein, Marmor, Kreide, Muschelschalen, Tropfstein usw. sehr verbreitet ist. Aus allen diesen Salzen entwickelt sich beim Übergießen mit anderen Säuren, z. B. Salzsäure, unter Aufbrausen  $\text{CO}_2$ . Der Vorgang wird durch die Gleichung z. B.



klargelegt. Man erhält eben statt der freien Kohlenensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  stets das Anhydrid  $\text{CO}_2$  und Wasser. Umgekehrt wird  $\text{CO}_2$  von Laugen begierig verschluckt, indem es sich damit neutralisiert, da es mit dem ja stets vorhandenen Wasser zusammen wie die Säure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  wirkt. Die Anwendungen des Kohlendioxyds zu Bierdruckapparaten, zur Fabrication künstlicher Mineralwässer u. a. sind allgemein bekannt, ebenso seine Bildung bei der Gärung, daher sein Vorkommen in Bier, Sekt usw.



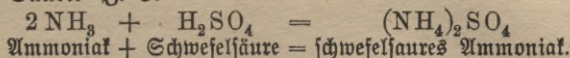
Abb. 1.

b) **Ammoniak**  $\text{NH}_3$  ist ein stechend riechendes Gas, das jedermann kennt: seine Lösung im Wasser ist der bekannte „Salmiakgeist“. Man nimmt diesen Geruch bekanntlich auch in Viehställen u. dgl. wahr. Es bildet sich hier durch den Zerfall der stickstoffhaltigen organischen Substanzen, und es ist eine allgemein gültige Regel, daß diese stets bei der Fäulnis den Stickstoff mit Wasserstoff zusammen als Ammoniak verlieren. Hieraus erklärt sich auch die Bildung des Ammoniaks bei der Leuchtgasbereitung (Gaswasser s. S. 8), die bis vor kurzem unsere Hauptquelle für die Gewinnung dieses überaus wertvollen Stoffes darstellte. Den Beweis, daß das fragliche Gas aus N und H besteht, kann man auf mancherlei Weise, u. a. durch Zerlegung mittels des elektrischen Stromes, führen. Schwieriger als die Analyse war die Synthese. Es ist erst in der neuesten Zeit geglückt, Verfahren zu finden, nach denen Stickstoff und Wasserstoff in größeren Mengen in einer technisch lohnenden Weise zu Ammoniak vereinigt werden können.<sup>1)</sup> Der Grund für die Schwierigkeit liegt in der chemischen Trägheit des freien Stickstoffs. Die Molekeln  $\text{N}_2$  desselben halten offenbar ziemlich fest zusammen. Ehe wir die weitere Bedeutung dieses Ergebnisses erörtern, wollen wir aber zunächst das Ammoniak selbst etwas näher kennen lernen.

Die Lösung des Gases im Wasser erweist sich als eine starke Lauge und neutralisiert sich dementsprechend mit allen Säuren zu Salzen, die durchweg mit den entsprechenden Kalisalzen die größte Ähnlichkeit besitzen. Dies ist nun zunächst sehr überraschend, da doch zu einer Base wie zu einem Salz nach dem oben (S. 17) Gesagten stets ein Metallatom gehört, das Ammoniak aber ja nur die beiden nichtmetallischen Elemente N und H enthält. Um das Rätsel zu lösen, betrachten wir ein bestimmtes Beispiel. Durch Neutralisation mit Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) erhält man aus Ammoniakwasser das bekannte weiße Salz Salmiak, den am längsten bekannten Stoff dieser ganzen Gruppe, der auch die Namensgebung veranlaßt hat (*sal armeniacus* = armenisches Salz, *sal ammoniacus* = Salz von der Ammonsoase. An beiden Orten wird Salmiak noch heute wie schon im Altertum durch Erhitzen getrockneten Kameldüngers gewonnen). Salmiak ist  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (aus  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ ). Vergleicht man diese Formel mit denen des überaus ähnlichen Chlor-

1) Näheres darüber siehe bei R. Kaiser: Der Luftstickstoff und seine Verwertung (MKG. Bd. 313).

Kaliums und Chlornatriums  $KCl$  bzw.  $NaCl$ , so sieht man, daß dem Metallatom  $K$  bzw.  $Na$  im Salmiak die Atomgruppe  $(NH_4)$  entspricht. Ganz ebenso verhält sich die Sache bei der Neutralisation mit jeder anderen Säure. Z. B.



Wieder steht  $(NH_4)$  an Stelle des Metalls (vgl. mit  $K_2SO_4$  und  $Na_2SO_4$ ). Überträgt man nun auch die Basen  $KOH$  und  $NaOH$  ins Ammoniakalische, so müßte man dementsprechend Molekeln  $(NH_4)OH$  haben. Das ist aber gerade  $NH_3 + H_2O$ . Man kann also annehmen, daß im Ammoniakwasser („Salmiakgeist“) tatsächlich die Base  $(NH_4)OH$  gebildet ist, die freilich daraus zu isolieren bisher ebensowenig gelungen ist, wie es bei der oben angeführten hypothetischen Kohlensäure  $H_2CO_3$  der Fall ist. Der Analogie wegen, die im übrigen zwischen den Verbindungen der Atomgruppe  $NH_4$  und denen der Metalle Kalium und Natrium besteht, hat man dieser Atomgruppe den eigenen Namen „Ammonium“ gegeben, betrachtet sie also als eine Art von Metallatom und spricht statt von Ammoniaksalzen auch von Ammoniumsalzen. Die beiden wichtigsten unter diesen sind der Salmiak, der zum Löten, in den elektrischen Batterien und in der Medizin gebraucht wird, und das schwefelsaure Ammoniak, das, durch Neutralisation des Gaswassers mit Schwefelsäure in großen Mengen gewonnen, als Düngemittel eine hervorragende Rolle spielt.

Wir kommen darauf sogleich zurück, betrachten aber erst noch kurz eine weitere für das Problem der Stickstoffassimilation grundlegende wichtige Verbindung, die

c) **Salpetersäure  $HNO_3$** . Sie ist in reinem Zustande eine farblose, stechend riechende und an der Luft rauchende, überaus scharf ätzende und stark saure Flüssigkeit, die wegen ihres Sauerstoffreichtums in der Chemie vielfach als Oxydationsmittel dient. Gewonnen wurde sie bisher aus ihren in der Natur vorkommenden Salzen Natron- oder Chilesalpeter  $NaNO_3$ , Kalisalpeter  $KNO_3$  und Kalksalpeter  $Ca(NO_3)_2$ , und zwar so gut wie ausschließlich aus dem ersteren, der in der Wüste Atacama am Westabhang der Anden ein mächtiges Lager bildet. Nachdem die englische Blockade uns diese Quelle abgeschnitten hatte, hätte Deutschland bald aus Mangel an Munition kapitulieren müssen, weil die Salpetersäure, wie wir unten noch genauer sehen werden, die unentbehrliche Grundlage der gesamten Sprengstoffindustrie bildet, wenn

es nicht unserer chemischen Wissenschaft und Technik noch rechtzeitig gelungen wäre, Wege zur synthetischen Herstellung der Salpetersäure aus Luftstickstoff zu finden, die eine Fabrikation im großen Maßstabe ermöglichten. Dieser Wege gibt es zwei: einmal die direkte Vereinigung des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft mittels elektrischer Entladungen zu Stickstoffoxyden, die mit Wasser dann zu Salpetersäure (und salpetriger Säure  $\text{HNO}_2$ ) sich umsetzen; zum andern den Umweg über das Ammoniak, das sich leicht zu Salpetersäure oxydieren läßt. Letzterer Weg scheint sogar heute vorläufig noch technisch den Vorzug zu verdienen. Nach dem Kriege wird Deutschland zweifellos nicht nur seinen gesamten eigenen Bedarf an Stickstoffverbindungen<sup>1)</sup> decken, sondern noch einen großen Teil der Welt mit ihnen versorgen können.

Welche Rolle spielen nun Ammoniak und Salpetersäure für die Ernährung der Pflanzen? Diese bedürfen des Stickstoffs für die Erzeugung der höchst verwickelten organischen Stoffe, der sog. Eiweißstoffe (s. u.), sind aber im allgemeinen nicht imstande, ihn aus der Luft ohne weiteres zu verarbeiten, sondern müssen ihn in Gestalt von aufgelösten Salzen aus dem Boden entnehmen. Es ist nun noch nicht ganz sicher festgestellt, bis zu welchem Grade Ammoniaksalze direkt der Aufnahme durch die Pflanzen fähig sind. Sicher ist, daß auch bei Düngung des Bodens mit Ammoniak bzw. mit Stallmist, was ja auf eine Ammoniakdüngung hinauskommt, die größte Menge des Stickstoffs im Boden zuerst in Salpetersäure verwandelt wird. Diese „Nitrisierung“ des Stickstoffs besorgen Kleinlebewesen, Bakterien, die ihrerseits einer Kohlenstoff-assimilation mangels des Blattgrüns nicht fähig sind und daher zur Ernährung auf schon vorhandene organische Substanz angewiesen sind. Dieser Bakterien kennt man eine ganze Anzahl von Arten. Neben Ammoniak verarbeitenden gibt es auch solche, die direkt den Stickstoff der Luft aufnehmen und in Salpetersäure verwandeln können. Voraussetzung für ihre Tätigkeit ist natürlich vor allem stets genügender Sauerstoffzutritt. Eine Anzahl von Arten, die sog. Knöllchenbakterien, leben in sog. Symbiose (Lebensgemeinschaft) mit höheren Pflanzen, vor allem aus der Familie der Schmetterlingsblütler, deren Früchte (Erbsen,

1) Die Einfuhr von Chilealpeter betrug im Jahre 1913 750 000 t, der Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak in Deutschland im gleichen Jahre 500 000 t. Im Jahre 1916 lieferte (nach englischen Angaben) eine einzige Fabrik schon 300 000 t synthetischen schwefelsauren Ammoniaks.

Bohnen usw.) eben deshalb an Eiweiß so reich sind. Denn wie die Bakterien, die auf den Wurzeln der Pflanze kleine Kolonien bilden (Abb. 2), die Kohlenstoffverbindungen von der Pflanze entnehmen, so liefern sie ihr dafür umgekehrt von ihrem Stickstoff, den sie imstande sind aus der Luft direkt in Verbindungen überzuführen. Wir verstehen nun das Prinzip der sog. Gründüngung (Unterpfügen solcher Schmetterlingsblüter wie z. B. Lupinen, Ser-rabella u. a.), ferner aber auch die Tatsache, daß beim Brach-liegen der Boden sich allmählich wieder mit Stickstoff an-reichert, da die fraglichen Bakterien stets in der Ackerkrume vor-handen sind. Der Vollständigkeit halber sei schließlich auch noch erwähnt, daß Stickstoffverbindungen in der Luft auch durch die elektrischen Entladungen beim Gewitter gebildet und mit dem Regen in den Boden gebracht werden. Diese Quelle wird in den Tropen sogar von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein.

Für die Landwirtschaft kommt neuerdings neben Ammon-ial und Salpetersäure noch ein drittes Stickstoffdüngemittel in Betracht, der sog. Kalkstickstoff, auf dessen Herstellung wir unten zurückkommen werden (s. S. 12).

Fassen wir zusammen: Die Pflanzen bauen aus den ein-fachen Verbindungen  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$  und  $HNO_3$  die tausend und aber tausend verschiedenen organischen Stoffe auf. Wir nennen diesen Vorgang Assimilation (similis = ähnlich, das Wort „assimilieren“ bedeutet also angleichen, angliedern) und unterscheiden insbesondere die Assimilation des Kohlen-stoffs, zu der alle Pflanzen fähig sind, die Blattgrün ent-halten, und die Assimilation des Stickstoffs. Als Vermittler aller dieser zahllosen chemischen Vorgänge dienen die übrigen „Nährsalze“ (s. S. 9). Die von den Pflanzen erzeugten, z. T. höchst verwickelten Verbindun-gen dienen direkt oder indirekt den Tieren zur Ernährung, in deren Körper sie weiteren zahllosen chemischen Umwandlungen, sowohl Ab-bau- wie Aufbaureaktionen, unterliegen, schließlich aber beim Gebrauch der Organe stets „dissimiliert“, d. h. in einige einfache Verbindungen wieder zerlegt werden (durch Oxydation mittels des eingeatmeten Sauer-stoffs). Der Kohlenstoff verwandelt sich dabei schließlich wieder in  $CO_2$ , der Stickstoff letzten Endes in  $NH_3$ , der Schluß dieses Vorganges spielt sich allerdings erst außerhalb des tierischen Organismus bei der Fäulnis seiner Überreste oder Ausscheidungen ab.



Abb. 2.  
Legumi-  
nositenwurzel  
mit Knöll-  
chen.

Wenden wir uns nunmehr zum eigentlichen Thema, den

## II. Organischen Verbindungen des Kohlenstoffes.

Es ist noch nicht ganz hundert Jahre her, als man noch glaubte, daß es dem Menschen bei all seiner Findigkeit unmöglich sei, die Erzeugung solcher Stoffe, wie z. B. Zucker oder Chinin, den Pflanzen nachzumachen. Man konnte zwar von diesen Stoffen leicht Analysen machen, konnte feststellen, daß sie fast durchweg aus den wenigen S. 4 genannten Elementen, vor allem C, O, H, N bestehen; indessen hatte man keine Vorstellung davon, wie es möglich sei, daß diese Elemente sich zu einem solchen Produkt zusammenschließen. Und ebenso unklar wie über die von den Pflanzen und Tieren ursprünglich erzeugten Stoffe war man sich über diejenigen, welche der Mensch daraus durch einfache Umwandlungen herstellen konnte. So wußte man seit langer Zeit, daß Zucker durch Gärung in den berausenden Alkohol und die in Bläschen schäumend entweichende Kohlensäure zerfällt, daß ferner Alkohol beim Stehen an der Luft in Essigsäure sich verwandelt; es war auch nicht schwer, Analysen dieser Stoffe zu machen<sup>1)</sup> und festzustellen, daß z. B. die Verwandlung von Alkohol in Essigsäure auf einer Oxydation des Alkohols beruht. Aber damit war für die Frage der Herstellbarkeit von Zucker, Alkohol und Essigsäure nichts gewonnen. Denn wenn man nun auch aus Zucker beliebig viel Alkohol und Essigsäure herstellen konnte, wenn man auch Essigsäure durch sauerstoffentziehende Mittel wieder in Alkohol verwandeln konnte und selbst wenn man, was nicht der Fall war, aus Alkohol und Kohlensäure hätte wieder Zucker machen können, so war man immer noch auf die Tätigkeit der Pflanzen angewiesen, um den ersten von diesen drei Stoffen zu erhalten. Denn woher Alkohol nehmen, ohne Zucker gären zu lassen? Es schien also, als ob das Gebiet der organischen Stoffe von dem der anorganischen streng getrennt sei. Der Chemiker konnte wohl organische Stoffe in anorganische verwandeln; er braucht nur einen organischen Stoff zu verbrennen, so bildet sich stets  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und, falls Stickstoff vorhanden war, dieser in der Regel in freiem Zustand. Aber er konnte nicht umgekehrt aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und N (oder  $\text{NH}_3$ ) wieder organische

1) Die organische Elementaranalyse ist später insonderheit von Liebig zu großer Vollkommenheit ausgebildet worden.

Stoffe machen. Zerstören lag also wohl in seiner Macht, aber nicht das Wiederaufbauen.

Es kommt noch eine neue, die wesentlichste und zugleich die interessanteste Schwierigkeit hinzu. Bei den Analysen der organischen Stoffe, die seit dem Anfang des 19. Jahrhunderts in großer Zahl ausgeführt wurden, mußte sich bald herausstellen, daß sehr oft Stoffe, die völlig voneinander verschieden sind, aus denselben Elementen nach demselben Gewichtsverhältnis zusammengesetzt sind.

Man nennt diese Erscheinung **Isomerie** (isos = gleich, meros = Teil). Eins der bekanntesten Beispiele ist die Isomerie von Essigsäure, Milchsäure (aus der sauren Milch) und Traubenzucker. Diese drei Stoffe sind sämtlich aus C, H, O im Gewichtsverhältnis 6 : 1 : 8 zusammengesetzt. Wir werden noch einen vierten Stoff, den Formaldehyd, kennen lernen, der ebenfalls diese Zusammensetzung hat. Da C = 12, H = 1, O = 16 ist, so ist die einfachste denkbare Formel für die genannten vier Stoffe  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $12 : 2 : 16 = 6 : 1 : 8$ ). Durch die allgemeinen Methoden der Bestimmung des Molekulargewichts (s. S. 15, 16) ist man aber leicht imstande nachzuweisen, daß nur der Formaldehyd wirklich die Molekel  $\text{CH}_2\text{O}$  besitzt, daß hingegen die Essigsäuremolekel doppelt so groß  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , die Milchsäuremolekel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  ist, während dem Traubenzucker sogar die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  zukommt. Derartige Isomerieerscheinungen nennt man **Polymerie** (polys = viel) und unterscheidet von ihnen die eigentlichen Isomerieerscheinungen, wo nicht nur die prozentische Zusammensetzung, sondern auch die Molekulargröße bei zwei verschiedenen Stoffen identisch sind. Wir werden unten eine ganze Reihe auch derartiger Fälle kennen lernen. Bei ihnen versagen nun alle bisherigen Erklärungen. Keine Analyse, keine Molekulargewichtsbestimmung löst uns das Rätsel, wie zwei aus denselben Atomen bestehende Molekeln verschieden ausfallen können. Es ist offenbar, daß dieser Unterschied nur seinen Grund haben kann in dem inneren Bau oder der Konstitution der Molekel, in der Art und Weise, wie die betreffenden Atome angeordnet sind. Aber wie wäre es möglich, hinter diese zu kommen, kann man doch nicht eine Molekel wie eine Maschine auseinandernehmen und wieder zusammensetzen?

Heute nun sind alle diese Fragen in einer überraschend glänzenden Weise gelöst. Der Chemiker kann jetzt, mit einiger Mühe freilich, die verwickeltsten Stoffe aus den Elementen aufbauen. Es ist allerdings noch lange nicht bei allen gelungen, insbesondere hatten bis vor kurzem

die wichtigsten und kompliziertesten aller organischen Stoffe, die Eiweißstoffe, der Kunst auch der modernen Chemie gespottet. Durch die genialen Forschungen Emil Fischers scheint aber nunmehr die Wissenschaft den richtigen Weg zur Lösung auch dieses Problems gefunden zu haben. — Für eine überaus große Zahl der bekanntesten und wertvollsten organischen Stoffe sind bereits längere Zeit synthetische Methoden bekannt, teilweise sogar schon im Gebrauch zur technischen Erzeugung der betreffenden Stoffe. Jene scheinbare Trennung von organischen und anorganischen Stoffen ist in Wahrheit nicht durchzuführen. Die chemischen Gesetze sind hier keine anderen als dort. Man trennt nur der Übersichtlichkeit wegen heute noch die Chemie der Kohlenstoffverbindungen als „organische Chemie“ von der der übrigen als „anorganische Chemie“. Wir haben eine völlig ausreichende Erklärung fast aller Isomerierscheinungen gefunden und sind sogar imstande, genau vorherzusagen, wie viele und welche isomeren Stoffe es zu einem gegebenen Stoffe geben muß.

Freilich eins sei nicht vergessen: das Rätsel ist damit noch nicht ohne weiteres gelöst, wie es kommt, daß die Pflanzen diese wunderbar verwickelt gebauten Molekeln, zum Teil aus vielen hundert Atomen bestehend, anscheinend wie mit einem Zauberschlag aus so einfachen Stoffen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  erzeugen. Es will zunächst so scheinen, als ob der „Vitalismus“, die Lehre von der Eigengesetzlichkeit des Lebens, eine neue Stütze gerade in der Verwickeltheit der chemischen Forschung fände. Denn der Chemiker, der im richtigen Augenblick die richtigen Substanzen miteinander mischt, die richtigen Temperaturen herstellt usw., ist doch auch ein lebendes Wesen. Aber wo soll in der toten Natur ein solcher herkommen? Die Bedingungen, die zur Darstellung eines organischen Stoffes im Laboratorium erfüllt sein müssen, sind in der Regel so kompliziert und vielfältig, daß es sehr unwahrscheinlich erscheint, wenn sie an einer Stelle der Erde von selber zusammenträfen. Das gilt schon von einem relativ so einfachen Stoff wie Alkohol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), geschweige denn von solchen Stoffen, deren Molekeln, wie die der Eiweißstoffe, wahrscheinlich aus 1000 oder mehr Atomen bestehen. Und das Rätselhafteste an der ganzen Sache ist dies, daß gerade an diese kompliziertesten aller Verbindungen das Leben geknüpft ist. Die eigentliche Lebenssubstanz, das sogenannte Protoplasma, besteht aus Eiweißstoffen von bislang fast gänzlich unerforschtem, äußerst verwickeltem Bau. Daß dieser sich durch zufälliges Zusammentreffen günstiger



Bedingungen von selber bilden sollte, ist eine zunächst nicht gerade wahrscheinlich klingende Annahme. — Auf der anderen Seite sind allerdings gerade in neuerer Zeit eine Reihe von Reaktionen bekannt geworden, bei denen in kürzester Zeit aus einfachstem Material ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) sogleich sehr verwickelte Verbindungen entstehen, so daß die freiwillige Entstehung auch der noch komplizierteren organischen Stoffe nicht außer dem Bereich der Möglichkeit liegt. Es dürfte sich daher einstweilen empfehlen, die „freiwillige Plasmasyntese“ vorläufig weder allzu siegesgewiß zu behaupten noch sie dogmatisch zu verneinen. — Hinter dieser Frage steht dann noch die weitere, wie aus dem an sich toten Eiweißstoff ein lebendiger Organismus wurde oder wird. Doch das gehört nicht hierher<sup>1)</sup>. Wir wollen hier nicht Biologie oder gar Philosophie treiben, sondern zusehen, wie die Chemie es fertiggebracht hat, in die Geheimnisse des Stoffwechsels, also der chemischen Erscheinungen des Lebens, einzudringen. Die Grundfrage ist diese: Können wir etwas über den inneren Bau, die sogenannte „Struktur“ oder „Konstitution“ der Molekeln ermitteln? Wenn das gelingt, so wird es auch möglich sein, nach dem erkannten Bauplan eine Molekel aus den Atomen aufzubauen und auch die Isomerieerscheinungen zu erklären. Und das gelingt nun in der Tat mit Hilfe einer Vorstellung — Theorie ist zu viel gesagt —, die auch sonst sich als sehr nützlich, wenn auch nicht streng durchführbar erwiesen hat, der sogenannten

### Valenz- oder Wertigkeitslehre.

Als man die Verbindungen der Elemente einigermaßen vollständig kennen gelernt hatte, stellte sich bezüglich der Formeln eine eigenartige Regelmäßigkeit heraus, die freilich nur im großen und ganzen, mit vielen Ausnahmen gilt. Es erweist sich nämlich, daß man die Elemente im ganzen in vier Gruppen einteilen kann:

In die erste Gruppe gehören neben dem Wasserstoff, welcher das Normalelement ist, zunächst diejenigen Elemente, welche mit H Verbindungen bilden, deren Molekeln aus je einem Atom des betreffenden Elements und einem Atom H bestehen. Das sind Chlor Cl und die ihm sehr ähnlichen Elemente Brom Br, Jod J, Fluor Fl. Die betreffenden Verbindungen  $\text{HCl}$  (Salzsäure),  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ,  $\text{HFl}$  (Brom-

1) Der sich für diese Fragen interessierende Leser sei auf des Verfassers „Allgemeine Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft“ (Leipzig 1914) verwiesen.

Jodwasserstoffsäure, Flußsäure) sind die einfachsten aller bekannten Säuren. Es gehören in diese Gruppe dann ferner diejenigen Metalle, von denen sich je ein Atom mit einem Atom Cl, Br usw. zu Salzen NaCl, KJ u. s. w. verbindet, oder, was auf dasselbe hinauskommt, von denen je ein Atom ein saures H-Atom zu ersetzen vermag. Das sind K, Na, Li (Lithium ist ein dem K sehr ähnliches Element), ferner Ag (Silber) u. a. Diese Elemente heißen einwertig — der Name wird sich sogleich erklären.

Einwertig sind also H, Cl, Br, J, K, Na, Ag u. a.

Eine zweite Gruppe enthält außer Sauerstoff O und Schwefel S die Metalle Ca, Zn, Cu u. a. m. Verbindet sich ein Element dieser Gruppe mit einem der ersten Gruppe, so geschieht das in der Regel nach dem Schema  $H_2O$ ,  $Cl_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Ag_2S$ ,  $Cl_2Ca$  usw., d. h. es verbindet sich je ein Atom O, S, Ca usw. mit je zwei Atomen eines einwertigen Elements, und dementsprechend ersetzen die Metallatome dieser Gruppe gleich 2 H bei der Salzbildung, z. B.  $CaSO_4$  (aus  $H_2SO_4$ ),  $ZnSO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  (aus  $HNO_3$ ),  $CaCl_2$  (aus HCl). Diese Elemente heißen zweiwertig.

Zweiwertig sind also O, S, Ca, Zn, Cu u. a.

Genau in derselben Weise erklärt sich der Begriff eines dreiwertigen und vierwertigen Elements.

Dreiwertig sind N, P, Al u. a.

Vierwertig ist insbesondere C, ferner Si, Sn (Zinn) u. a.

Demnach gibt es Verbindungen wie  $NH_3$  (Ammoniak),  $NCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PH_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  = salpetersaures Aluminium usw. und  $CH_4$ ,  $CCl_4$ , auch  $CH_3Cl$ ,  $CHCl_3$ ,  $SiH_4$ ,  $SnCl_4$  u. s. w. Verbinden sich die mehrwertigen Elemente unter sich, so geht es in der Regel dann auch so, wie zu erwarten, daß z. B. ein vierwertiges (C, Si) und ein zweiwertiges (O) Verbindungen nach dem Schema  $CO_2$ ,  $SiO_2$  bilden, daß gleichwertige Elemente Verbindungen mit je einem Atom bilden  $CaO$ ,  $CaS$ ,  $CSi$ , oder daß ein zwei- und ein dreiwertiges Element, z. B. O und Al sich nach dem Schema  $Al_2O_3$  verbinden. Doch gibt es zahlreiche Ausnahmen, z. B. NO und  $NO_2$ , CO,  $ClO_2$  u. a. m. Die ganze Wertigkeitslehre ist überhaupt nur ein vorläufiger Notbehelf; sie bringt eine zweifellos durchgehends bemerkbare Regelmäßigkeit zum Ausdruck, kann aber die zahlreichen Ausnahmen nicht recht erklären. Zum Glück für die organische Chemie, auf die es uns hier allein ankommt, steht das eine fest, daß die drei Elemente H, O, C in den organischen Ver-

bindungen durchweg die ihnen zukommende Wertigkeit 1, 2, 4 besitzen. Auf die eine Ausnahme CO (Kohlenoxyd) wollen wir hier nicht eingehen. — Was den Stickstoff anlangt, so ist hier eine wechselnde Wertigkeit auch für die organischen Verbindungen anzunehmen. N kann nämlich drei- oder fünfwertig sein.  $\text{NH}_3$  = Ammoniak, aber  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = Salmiak. Man könnte sagen, die letztere Molekel sei  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ , aber das würde heißen, daß das eine H-Atom der Gruppe  $\text{NH}_4$  sich anders verhielte als die drei anderen. Es läßt sich beweisen, daß das nicht der Fall ist (s. unten). Es ist auch schon deshalb nicht anzunehmen, weil, wie wir sahen (s. S. 21),  $\text{NH}_4$  ganz wie ein einwertiges Metallatom sich von einer Verbindung in die andere überführen läßt und endlich, weil der dem Stickstoff chemisch sehr ähnliche Phosphor zweifellos drei- und fünfwertig sein kann, da er die Verbindungen  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PJ}_3$  und  $\text{PJ}_5$  und ähnliche gibt. Also behalten wir für N die wechselnde Wertigkeit bei.

Die Wertigkeit ist offenbar ein Ausdruck für die Fähigkeit eines Atoms, andere Atome an sich zu binden, für seine Valenz, wie man sagt. Will man sich die Sache recht anschaulich, handgreiflich vorstellen, so denke man sich, daß jedes Atom so viel Hände besäße, wie es Wertigkeit besitzt, und daß die Molekeln entstehen, indem die Atome ihre Hände ineinanderschlagen, also einen Bund schließen, wie das z. B. die Bilder  $\text{H} \rightarrow \leftarrow \text{Cl}$  oder  $\text{H} \rightarrow \leftarrow \text{O} \rightarrow \leftarrow \text{H}$  andeuten. Das, was wir vorhin über die Regelmäßigkeit der Formeln ausführten, läßt sich dann offenbar in die Regel fassen: daß in einem solchen Bunde keine freien Hände vorkommen, oder ohne Bild gesprochen, daß es keine ungesättigten Wertigkeits- oder Valenzeinheiten gibt.<sup>1)</sup> Drücken wir das Ineinandergreifen zweier Valenzen jedesmal durch einen einfachen Strich zwischen den beiden Atomen aus, so können wir also sagen: die Formeln der Molekeln sind so zu schreiben, daß beim Ziehen dieser Striche jedes Atom die ihm zukommende Zahl davon erhält, daß aber niemals ein Strich frei endigt, sondern immer nur von Atom zu Atom geht. Ein paar Beispiele mögen das verdeutlichen.

Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , wäre zu schreiben  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  oder  $\text{O} < \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ , Alkali

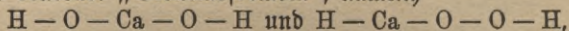
1) Hieraus erklärt sich auch, warum in freien Elementen keine freien Atome vorkommen, sondern diese in der Regel sich untereinander zu Molekeln  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  usw. verbinden.

KOH wäre  $K-O-H$ , Ammoniak  $\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & N & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{array}$ , dagegen Salmiak  $\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ H & - N & \\ & / & \diagdown \\ H & & Cl \end{array}$

ferner Calciumoxyd  $Ca=O$ , Kohlendioxyd  $C \leq \leq O$  oder  $O=C=O$  usw.

Vorläufig ist es einerlei, wie man die Striche eines Atoms räumlich, d. h. in der Zeichnung verteilt, ob man also z. B. für Kohlendioxyd das eine oder andere der obigen Bilder benützt.

Hingegen ist es nun offenbar nicht gleichgültig, welche Anordnung der Atome mit Hilfe dieser Striche geschrieben wird, falls dies auf mehrfache Weise möglich ist. Nehmen wir z. B. den gelöschten Kalk  $CaO_2H_2$ . Dafür ergäben sich zwei wesentlich verschiedene denkbare „Strukturformeln“, nämlich



die beide an sich der Zweiwertigkeit des Ca- und O-Atoms Rechnung tragen. Wenn aber die ganze Wertigkeitslehre überhaupt einen reellen Sinn hat, wenn diese Striche auf irgendeine Weise die wirkliche Bindung der Atome aneinander andeuten, so ist klar, daß, falls die letztere Formel die richtige wäre, dann das eine H-Atom sich anders verhalten müßte als das andere, da das eine direkt an Ca, das andere dagegen direkt an O und erst indirekt an das Ca gebunden ist. Tatsächlich ist nun von einer solchen Verschiedenheit der beiden H-Atome nichts zu bemerken, im Gegenteil, wir haben allen Grund zu der Annahme, daß sie beide mit einem O-Atom direkt verbunden sind, und wir werden demnach dem gelöschten Kalk die erste Formel zuschreiben:  $Ca \begin{array}{l} O-H \\ \diagdown \\ O-H \end{array}$ .

Wir sehen nun aber, daß es möglich ist, auf diese Weise die Erscheinung der Isomerie zu erklären. Die Striche geben uns, wenn auch nur andeutungsweise, ein Bild von der räumlichen Lagerung der Atome in der Molekel. Sie drücken uns die Konstitution oder Struktur derselben für unsere Zwecke mit ausreichender Deutlichkeit aus, daher der Name: Strukturformel oder Konstitutionsformel. Seitdem diese Erkenntnis insbesondere durch die bahnbrechenden Arbeiten eines Kékulé zum Gemeingut der Wissenschaft geworden war, hat sich in wenigen Jahrzehnten (etwa seit 1860) der großartige Bau der modernen organischen Chemie entwickelt. Welche Unsumme von Arbeit und Scharfsinn darin steckt, wird der Leser aus dem Folgenden reichlich zu ersehen Gelegenheit haben. Die Ermittlung der Konstitution

eines Stoffes ist eine außerordentlich schwierige Aufgabe, insbesondere wenn man bedenkt, daß es sich oft um Molekeln mit Hunderten von Atomen handelt. Man könnte fragen, wie die Chemie überhaupt jemals etwas Sicheres über die „Verkettung“ der Atome in der Molekel herauszubringen imstande sein kann. Nun, das ist im Prinzip nicht allzuschwer zu verstehen. Man zerreißt die Kette in mehrere Stücke und stellt zunächst die Konstitution der Stücke fest, sodann die Reihenfolge, in der man sie aneinandersetzen muß, um wieder den alten Stoff zu erhalten. Die Stücke müssen schließlich, wenn sie klein genug geworden sind, bekannte Stoffe von bekannter Konstitution sein. Bei den einfachsten Stoffen ist diese ja ohne weiteres klar. Es kann z. B. das

Chloroform  $\text{CHCl}_3$  keine andere Konstitution als  $\text{Cl}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Cl}$  haben. —

Sehr nützlich erweist es sich, Kettenstücke, die sich sehr vielfach in verschiedenen Verbindungen wiederfinden, also Gruppen von Atomen, die sich wie ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Element von einer Verbindung in die andere überführen lassen, mit eigenen Namen zu belegen. Wir lernten schon im Ammonium  $(\text{NH}_4)'$  eine solche Gruppe, die einwertig ist, kennen  $(\text{N}^\vee)$ .<sup>1)</sup> Eine der wichtigsten ist die Gruppe  $(\text{OH})'$ , ebenfalls einwertig  $-(\text{O}-\text{H})$ , man nennt sie Hydroxyl- oder Oxygruppe, ferner die Gruppe  $(\text{CH}_3)'$ , genannt „Methyl“ (der Name wird unten erklärt), die Gruppe  $(\text{NO}_2)'$ , genauer  $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , genannt „Nitrogruppe“, deren Verbindung mit OH, d. h.  $\text{HO}-\text{NO}_2 = \text{HNO}_3$  die Salpetersäure ist. Der Beweis für diese Konstitutionsformel der Salpetersäure wird unten gegeben werden.

Die Hydroxylgruppe ist die reaktionsfähigste aller Gruppen überhaupt. Wir sahen schon (s. S. 17), daß alle Basen sie enthalten ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  usw.). Aber auch die Säuren enthalten die sauren H-Atome in der Regel an O gebunden, wie das Beispiel der Salpetersäure zeigt. Nur einige wenige,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  u. a., machen davon eine Ausnahme. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe beruht in erster Linie darauf, daß sie mit einem H-Atom zusammen  $\text{H}_2\text{O}$  bildet; dies geschieht wie bei  $\text{KOH}$  und  $\text{HCl}$  dann gewöhnlich so, daß der mit OH verbundene, also einwertige Rest einerseits, der mit dem

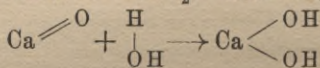
1) Die Striche oder römischen Ziffern bezeichnen die Wertigkeit.

H-Atom verbundene Rest andererseits sich zu einer neuen Molekel, wie hier KCl, vereinigen. — Am häufigsten liegt der Fall so, daß beide in Reaktion tretenden Stoffe eine OH-Gruppe enthalten. Es seien A und B zwei einwertige Elemente oder Gruppen, so geht aus den beiden Verbindungen  $\text{AOH} + \text{BOH}$  sehr oft eine Wasserabspaltung vor sich, wie der Strich in dem Schema  $\begin{array}{c} \text{A} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \\ \text{B} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \end{array}$  zeigt, und die beiden Reste

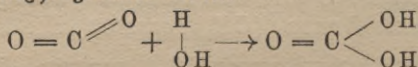
werden durch das übrigbleibende O-Atom gebunden  $\text{A}-\text{O}-\text{B}$ . In dieser Weise ist z. B. die Salzbildung aus KOH und Salpetersäure  $\text{HO}-\text{NO}_2$  zu deuten.

Umgekehrt werden auch oft Stoffe der Formel  $\text{A}-\text{O}-\text{B}$  durch Wasseraufnahme in die beiden Bestandteile  $\text{A} \cdot \text{OH}$  und  $\text{B} \cdot \text{OH}$  gespalten. Man nennt diesen Vorgang, der in der organischen Chemie die hervorragendste Rolle spielt: Hydrolyse (lyo = löse, hydor = Wasser).

Eine Art von Hydrolyse ist auch ein solcher Vorgang wie z. B. das Löschen des Kalkes. Aus  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$  wird  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , genauer



Ganz entsprechend kann man sich die hypothetische Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  aus dem Kohlenoxyd gebildet denken



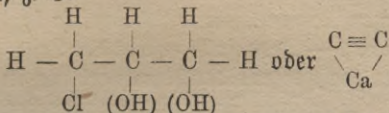
In solchen Fällen spricht man von Hydratbildung, umgekehrt, wenn  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten wird, von Anhydridbildung. Der gelöschte Kalk ist das Hydrat des gebrannten Kalkes, umgekehrt das Kohlendioxyd, wie schon oben gesagt, das Anhydrid der eigentlichen Kohlensäure.

Auch diese Verwandlung doppelt gebundener Sauerstoffatome in zwei OH-Gruppen und umgekehrt kommt sehr oft vor. — Andere vorkommende wichtige Gruppen sollen an Ort und Stelle benannt werden. Eine Zusammenstellung derselben findet sich am Schluß.

Die gewonnene Erkenntnis setzt uns nun in den Stand, tief in die Geheimnisse der organischen Stoffe einzudringen. Der grundlegende Satz ist dieser:

Die Atome des Kohlenstoffes haben die merkwürdige Eigenschaft, sich in beliebiger Zahl aneinander binden zu können, und

zwar sowohl einfach  $C-C$  wie zweifach  $C=C$  und dreifach  $C\equiv C$ . Auf diese Weise können sich ganze Ketten von C-Atomen bilden, die auf die mannigfachste Weise noch verzweigt oder sogar zu Ringen geschlossen sein können, z. B.  $C-C-C$   $\begin{matrix} C \\ / \end{matrix}$  oder  $C$   $\begin{matrix} C=C \\ / \backslash \\ C-C \end{matrix}$   $\equiv C$ . Die an diesen Atomen dann noch freien Valenzen (Wertigkeitseinheiten) sind dabei mit anderen Elementen oder Gruppen der Wertigkeit entsprechend besetzt zu denken, z. B.



Durch diese eigenartige Fähigkeit ist der Kohlenstoff vor allen übrigen Elementen ausgezeichnet, und sie allein ist der Grund für die ungeheure Anzahl der organischen Verbindungen, die weit größer ist als die aller übrigen Stoffe zusammen.

Um eine Übersicht in dies gewaltige Heer von Stoffen zu bringen, ist es zweckmäßig, von denjenigen auszugehen, bei denen alle freien Valenzen des sogenannten C-Skeletts der Molekel mit H-Atomen gesättigt sind. Man nennt diese Verbindungen Kohlenwasserstoffe, es sind ihrer allein einige tausend bekannt und denkbar noch viel mehr. Diese Verbindungen führen dann meist eigene Namen und gelten als die „Stamm-substanzen“. Die anderen denkt man sich von ihnen abgeleitet, indem man die H-Atome durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt oder „substituiert“. Den so gebildeten Stoff, den „Abkömmling“ oder das „Derivat“, benennt man dann meistens, indem man die Namen der ersetzenden Elemente (der Substituenten) usw. einfach vor den Namen des Kohlenwasserstoffs setzt. Also z. B.  $CH_4$  heißt Methan,  $CH_3 \cdot OH$  heißt Hydroxyl- oder Dymethan,  $CH_3 Cl$  heißt Monochlormethan (monos = allein),  $CH_2 Cl_2$  = Dichlormethan,  $CH_2 \begin{matrix} Cl \\ | \\ OH \end{matrix}$  würde Chloroxyethan heißen usw.

Auf diese Weise entstehen natürlich oft endlose Namen, zumal man in zweifelhaften Fällen auch noch die Stelle bezeichnen muß, an welcher in dem ursprünglichen Kohlenwasserstoff der Ersatz des H stattgefunden hat, um die isomeren Stoffe voneinander zu unterscheiden. Diese Bezeichnung erfolgt in der Regel durch Numerierung der C-Atome oder durch Bezeichnung derselben mit kleinen griechischen Buchstaben, z. B.  $CH_3 - CH_2 - CH_3$  heißt Propan;  $CH_2 Cl - CH_2 - CH_3$  heißt 1- oder  $\alpha$ -Chlorpropan,  $CH_3 - CH(Cl) - CH_3$  dagegen 2- oder  $\beta$ -Chlor-

propan usw. (Man schreibt dabei nur die Striche des Skeletts.) Die allzu langen Namen werden indessen meist dadurch vermieden, daß eine ganze Reihe der Derivate selber, besonders der seit alter Zeit bekannten, schon eigene Namen hat. Bei weiterer Substitution derselben schließt man dann das Wort mit dem abgekürzten Namen, den man schon hatte. Z. B.  $C_6H_6$  (Konstitution s. unten) heißt Benzol. Demnach müßte  $C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} OH \\ Cl \end{smallmatrix}\right\rangle$  eigentlich Chloroxybenzol heißen. Da aber das Oxybenzol bereits einen eigenen Namen „Phenol“ besitzt, so sagt man statt dessen kürzer „Chlorphenol“. — Jedenfalls ersieht der Leser schon aus diesen wenigen Beispielen, daß es mit der Namengebung in der organischen Chemie eine nicht sehr einfache Sache ist, und mancher, der solche ellenlange Namen hört, läßt sich dadurch ein für allemal von dieser Wissenschaft abschrecken. Der verständige Leser aber wird einsehen, daß es viel zweckmäßiger ist, diese Namen zu gebrauchen, da man dann gleich weiß, womit man es zu tun hat, als für alle diese Stoffe besondere Namen zu ersinnen. Wer kann denn eine halbe Million Namen auswendig lernen? Es gibt so schon der „—ine“, „—ane“, „—yle“ und „—ole“, Antisebrin, Jodol, Butan, Benzyl usw. genug, deren nähere Struktur man nicht einfach aus dem Namen ersehen kann, der oft nur eine hervorstechende Eigenschaft des betreffenden Stoffes wiedergeben soll.

Wenn wir im folgenden nun einige der wichtigsten Gruppen von organischen Stoffen betrachten, so schließen wir uns der allgemein gebräuchlichen und in dem Verhalten der Stoffe begründeten Einteilung an. Man teilt die organischen Verbindungen in:

1. Verbindungen mit offenen, d. h. sich nicht ringförmig schließenden Kohlenstoffketten, die man, da die Fette zu ihnen gehören, auch wohl **Fettkörper** nennt. Das Wort ist aber dann nicht im eigentlichen Sinne zu nehmen. Der Zucker gehört z. B. auch dazu.

2. Verbindungen mit ringförmig geschlossenen Ketten, und zwar a) solche, deren Ringe nur von C-Atomen gebildet sind, und b) solche, bei denen auch andere mehrwertige Atome wie O und S und besonders N an der Ringbildung teilnehmen. Ein Ring der Art a) findet sich z. B. in der Karbolsäure (s. unten), ein Ring der anderen Art  $C\left\langle\begin{smallmatrix} C-C \\ C-C \end{smallmatrix}\right\rangle N$  z. B. im Nikotin, dem bekannten Tabaksgift.

Da eine große Zahl der zu dieser zweiten Gruppe gehörigen Verbindungen, darunter die am längsten bekannten und zuerst untersuchten, einen starken, zum Teil angenehmen Geruch besitzt, so nennt man diese Verbindungen



auch wohl „aromatische Verbindungen“, welcher Name aber ähnlich aufzufassen ist, wie der Name „Fettkörper“. Es zählt z. B. der wohlriechende Birnenäther zu den Fettkörpern, hingegen das übelriechende Coniin des Schierlings und die gar nicht riechende Salicylsäure zu den „aromatischen Verbindungen“. Im allgemeinen läßt sich folgendes über die Zugehörigkeit der bekannteren Stoffe zu diesen Gruppen sagen:

Die für den Stoffwechsel in den Pflanzen und Tieren wichtigsten Verbindungen, insbesondere, Stärke, Zucker, Zellstoff, Gummi, Fette und wahrscheinlich auch die Eiweißstoffe, gehören in die Gruppe der Fettkörper, also in die Verbindungen mit offenen Ketten. Hiermit ist nicht gesagt, daß nicht in den höchst komplizierten Substanzen, wie Eiweiß, nebenher auch Ringbildungen vorkommen. Doch sind diese sozusagen sekundärer Art. Nach ihrer ganzen Entstehungsweise und allen ihren Eigenschaften gehören diese Stoffe zu der ersten Gruppe. Es gehören ferner zu dieser die bekanntesten und verbreitetsten aller organischen Säuren, nämlich: Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure (Oxalis = Sauer-  
klee), Weinsäure oder Weinsteinssäure, Apfelsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Buttersäure uff. Doch ist auch das nicht etwa so aufzufassen, als ob es in der aromatischen Gruppe keine Säuren gäbe (z. B. Benzoesäure, Salicylsäure u. a.).

In diese zweite Gruppe gehören, wie schon erwähnt, die meisten der seit alter Zeit bekannten Riech- und Gewürzstoffe, z. B. Vanillin, Ionon und Iron (= Veilchenparfüm), Zimtsäure, Kampfer, Terpentinöl, die Harze, wie Kautschuk, Heilmittel, wie Chinin, Morphinum, ferner die bekanntesten Gifte: Strychnin, Atropin, Nikotin uff., diese letzteren alle basischer Natur, ferner die große Schar der natürlichen und künstlichen Farbstoffe, z. B. Indigo, Alizarin und wie sie alle heißen.

Im ganzen kann man sagen, daß die chemische Industrie sich vorzugsweise um die Herstellung nützlicher Stoffe aus dieser zweiten Gruppe mit Erfolg bemüht hat. Fast alle die Heilmittel, photographischen Entwickler, Tinten, Farben usw., die jährlich neu auf den Markt kommen, gehören in die Reihe der aromatischen Verbindungen. Von ganz besonderer Bedeutung sind die Synthesen des Indigos, Kautschuks und Kampfers. — Die Erforschung der Fettkörper dagegen ist von der wesentlichsten Bedeutung für die Wissenschaft selber, da sie in erster Linie uns den Schlüssel zu bieten verspricht zum Geheimnis des Stoffwechsels im lebenden Organismus. Welche technischen Fortschritte sich einstmals auch an diese Forschungen knüpfen werden, ob es z. B. je-

maß zu einer fabrikmäßigen Darstellung des Zuckers aus Steinkohlen kommen wird, läßt sich zurzeit nicht sagen. Wir dürfen nicht vergessen, daß es von der Lösung der prinzipiellen Aufgabe, einen Stoff „synthetisch“, d. h. aus den Elementen aufzubauen, bis zu seiner fabrikmäßigen Herstellung noch ein weiter Weg ist. Vorläufig arbeitet wenigstens, was z. B. den Zucker anbetrifft, die Runkelrübe noch ein paar hundert Mal billiger als der Chemiker. Selbst aber, wenn eine synthetische Methode im Laboratorium gefunden worden ist, für die das Rohmaterial verhältnismäßig billig zur Verfügung steht, so müssen wir bedenken, daß die Anwendbarkeit dieser Methode im großen noch von sehr vielen Dingen abhängt, auf die hier im einzelnen einzugehen nicht der Ort ist. Vor allem liegt in der organischen Chemie die Sache insofern ganz anders wie in der anorganischen Chemie, als es nur verhältnismäßig wenige Reaktionen gibt, bei denen ganz oder fast genau diejenige Menge des gewünschten Endproduktes entsteht, die man nach den Formeln erwarten könnte. Fast immer entstehen nebenher in größerer oder geringerer Menge andere oft recht unerwünschte Stoffe, nicht nur Isomere zu dem gewünschten, sondern solche, die sich etwa aus diesem und den ursprünglichen Stoffen, oder wieder aus solchen Nebenprodukten und dem Hauptprodukt usw. bis ins unbegrenzte, bilden. Das ist ja eben das Charakteristische der Kohlenstoffverbindungen, daß sich die Molekeln derselben immer wieder zu komplizierteren Verbänden zusammenfügen. Gilt das in der Pflanze, so gilt es in der Retorte geradeso gut. Im allgemeinen ist der Chemiker schon ganz zufrieden, wenn er von dem, was er nach der Theorie der Reaktion erwarten könnte, ungefähr 70% bis 80% erhält. In allen Büchern der praktischen Chemie spielt deshalb auch die Angabe der „Ausbeute“ eine hervorragende Rolle. Wenn im folgenden also nach den mitgeteilten Formeln es dem Leser oft scheinen will, als ob doch die Darstellung dieses oder jenes Stoffes eigentlich eine recht einfache und lohnende Sache sein müßte, so möge er an das hier Ausgeführte denken. Aus dem gleichen Grunde wird man es verständlich finden, wenn die Patente, welche sich die Chemiker und Fabrikanten erwerben, meistens nicht das Prinzip einer Reaktion, sondern vielmehr die technische Ausführung zum Gegenstande haben.<sup>1)</sup> — Es wäre natürlich sehr unangebracht, deshalb die Wissenschaft als solche zu verachten, soweit sie nicht oder noch nicht direkt praktische Ergebnisse

1) Ein Stoff als solcher wird überhaupt nicht patentiert, sondern nur seine Herstellungsweise.

oder klingende Erfolge aufzuweisen hat. Eine solche Einschätzung wäre, wenn sie allgemein üblich würde, nicht nur der Anfang vom Ende der Wissenschaft, sondern auch der Anfang zum Stillstand der Technik und Industrie. Gerade das hat die deutsche Wissenschaft über die aller anderen Nationen erhoben, daß sie in deutscher Gründlichkeit und deutschem Idealismus nicht nach der praktischen Anwendung schießt, so sehr sie sich über den von ihr gestifteten Nutzen freuen kann, sondern forscht und grübelt unbekümmert um das Resultat, wenn nur eine neue Erkenntnis wirklich erreicht wird. Hiermit soll nicht geleugnet sein, daß in der praktischen Anwendbarkeit auch ein großer Ansporn zur Forschung liegt, und daß die andere Seite der Sache, die Ausarbeitung der technisch durchführbaren Verfahren, ihre ebenso grundlegende Bedeutung beansprucht. Wir hätten schwerlich schon die Konstitution des Indigos so lange gekannt, wenn nicht dieser Stoff so außerordentlich wertvoll wäre und deshalb seine künstliche Herstellung so großen Gewinn verspräche, und andererseits würden wir ohne die deutsche Technik trotz alledem noch heute unsere Waren aus England beziehen.

Gerade das Grundproblem der organischen Chemie ist leider allerdings zurzeit noch von der Lösung weit entfernt, nämlich die Frage, wie es bei der Erzeugung der komplizierten Verbindungen in den Pflanzen im einzelnen zugeht. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß der Umweg, den wir zur Synthese eines Stoffes einschlagen, auch der Weg der Natur ist, denn es führen eben mancherlei Wege zum gleichen Ziele. Nur im großen und ganzen werden wir erwarten dürfen, daß die Reaktionen im lebenden Organismus mit denen im Laboratorium der Art nach übereinstimmen. Daß in beiden Fällen der Weg vom Einfachen zum Verwickeltesten geht, ist selbstverständlich. Leider gelingt es in der Natur nur selten, die „Zwischenprodukte“ festzuhalten.

Von der Fülle des Stoffes können wir natürlich nur einiges wenige, besonders Wichtige und Interessante herausgreifen. Halten wir uns zunächst an die

## **A. Verbindungen mit offenen Ketten (Fettkörper).**

### **1. Petroleum - Grenzkohlenwasserstoffe - Isomeren.**

Was Petroleum ist, glaubt jedermann zu wissen. Woher es kommt, sagt sein Name (Steinöl, Erdöl). Wie es an denjenigen Stellen, wo es der Erde, oft in gewaltigen Mengen, entströmt, gewonnen und weiter verarbeitet (raffiniert) wird, kann hier nicht ausführlich beschrieben wer-

den. Doch ist über das Reinigungsverfahren im allgemeinen hier etwas zu sagen. Es beruht beim Petroleum, wie bei einer großen Zahl anderer Gemische von organischen Stoffen, auf einem seit den ältesten Zeiten bekannten und angewandten Prinzip, nämlich der sogenannten fraktionierten Destillation. Am bekanntesten ist das Verfahren bei der Herstellung des Spiritus oder Branntweins. Bekanntlich ist Alkohol leichter flüchtig als Wasser, er siedet schon bei  $80^{\circ}$ , dieses erst bei  $100^{\circ}$ . Erhitzt man daher ein Gemisch beider Stoffe, so verdampft zuerst hauptsächlich der Alkohol, zum Schluß dagegen wird der entweichende Dampf fast reines Wasser sein. Kühlt man nun den Dampf wieder durch ein langes Rohr ab, das von außen mit Wasser bespült wird, und sammelt die herauslaufende Flüssigkeit in mehreren Portionen oder „Fraktionen“ nacheinander, so werden die ersten fast reiner Spiritus und die folgenden immer schwächer, schließlich fast reines Wasser sein. Indem man dies Verfahren nun wieder auf jede einzelne Portion anwendet, mehrere Male nacheinander, erhält man schließlich eine ziemlich vollständige Trennung der beiden Stoffe.<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise können in zahlreichen Fällen auch Mischungen mehrerer Stoffe getrennt werden, falls nur ihre Siedepunkte genügend weit auseinanderliegen.

Das Rohpetroleum nun enthält eine ganze Reihe verschiedener Stoffe, deren Siedepunkte in weiten Grenzen schwanken. Auf eine vollständige Trennung aller einzelnen kommt es aber für die praktische Verwendung nicht an. Man trennt es gewöhnlich nur in mehrere größere Portionen, die dann aber noch Gemische sind.

Je nach der Herkunft des Petroleums (amerikanisches, russisches, galizisches Erdöl) sind die erhaltenen Produkte der Art und Menge nach sehr verschieden. Man bezeichnet die leichter siedenden Anteile als Benzine, bestimmte darunter auch als Gasolin, Petroleumäther, Ligroin, die schwereren bilden das Solaröl, Schmieröl, Maschinenöl. Zwischen diesen beiden Gruppen liegt das eigentliche Brennpetroleum. Aus dem schließlich hinterbleibenden tranartigen Rückstand kann durch überhitzten Wasserdampf noch eine weiße fettartige Masse, die Vaseline, abdestilliert werden. Aus anderen Erdölen gewinnt man das Paraffin, das als Brennstoff für Kerzen allgemein bekannt ist.

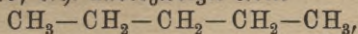
Was sind nun diese Stoffe im Sinne der Chemie? Es sind unter ihnen zunächst die einfachsten aller denkbaren Kohlenwasser-

1) Näheres s. z. B. in Müller, Bilder aus der chemischen Technik (ANU Bd. 191).

stoffe. Denken wir uns eine Kette von C-Atomen, die sich mit je einer Valenz gegenseitig binden, z. B. C—C—C—C und alle noch freien Valenzen mit H-Atomen besetzt, so entstehen die sogenannten **Grenzkohlenwasserstoffe**, d. h. diejenigen, welche auf eine gegebene Zahl von C-Atomen die meisten H-Atome enthalten. Ihre Reihe ist leicht aufzustellen,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . Von nun an gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{—CH}$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ , d. h. die Kette kann nunmehr gerade weitergehen oder sich „verzweigen“.

Bei  $\text{C}_5$  gibt es schon drei Möglichkeiten,

1. die normale, d. h. unverzweigte Kette



2. die einmal verzweigte  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}$   $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ,

3. die doppelt verzweigte  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ .

Es leuchtet sofort ein, daß die beiden Stoffe  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  ebenso wie die drei Stoffe  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  unter sich isomer sind. In der Tat kennt man sie alle, ebenso die bei  $\text{C}_6$  möglichen fünf Isomeren. Je größer nun die Zahl der C-Atome wird, um so größer ist offenbar die Zahl der möglichen Isomeren. Man kann sich die ganze Reihe dieser Stoffe von  $\text{CH}_4$  an dadurch auseinander abgeleitet denken, daß jedesmal ein H-Atom des vorhergehenden durch die einwertige Gruppe  $\text{CH}_3$  (Methyl) ersetzt wird. Demnach muß, wenn man um ein Glied weitergeht, die Molekel jedesmal um  $\text{CH}_2$  wachsen. Eine solche Reihe von Stoffen nennt man eine **homologe Reihe** und überträgt diesen Namen auf alle Stoffreihen, deren Glieder sich auseinander durch Ersatz von H gegen  $\text{CH}_3$  oder durch ein Plus von je  $\text{CH}_2$  ableiten lassen. Die zu einer solchen Reihe gehörigen Stoffe sind sich in der Regel sehr ähnlich in ihrem chemischen Verhalten, und ihre physikalischen Eigenschaften, z. B. Siedepunkt, Schmelzpunkt, spezif. Gewicht u. a. zeigen ein ganz regelmäßiges stufenweises Fortschreiten. So liegen z. B. in der soeben angeführten Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe die Siedepunkte um ca.  $30^\circ$  auseinander, wenn man zunächst nur die normalen Ketten ins Auge faßt. Für die Isomeren gelten wieder andere Regelmäßigkeiten. Auffallend ist, daß sich in allen derartigen Reihen die höchsten Glieder fast nur mit den normalen Ketten finden. Man kennt z. B. noch den normalen Grenzkohlenwasserstoff  $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ , von seinen Isomeren aber bislang keinen einzigen.

Die Namen der einzelnen Glieder der Reihe tun hier zwar nichts zur Sache, müssen aber, da sie z. T. später noch wieder vorkommen, erwähnt werden. Sie heißen: Methan ( $C_1$ ), Äthan ( $C_2$ ), Propan ( $C_3$ ), dann die beiden Isomeren Butan und Isobutan ( $C_4$ ), dann die normalen Ketten nach den griechischen Zahlwörtern: Pentan, Hexan usw. bis Hexakontan ( $C_{60}$ ). Die Namen der ersten vier Glieder werden sich unten erklären. Die Isomeren der höheren Glieder werden verschieden benannt, gehen uns aber hier nichts an. Von diesen Stoffen nun finden sich im amerikanischen Kohlpetroleum vorzugsweise alle normalen Kohlenwasserstoffe, und zwar von  $C_1$  bis  $C_{11}$  und mehr, in geringen Mengen auch Isomere davon, und ferner auch noch Kohlenwasserstoffe mit doppelten Bindungen (für jede solche dann 2 H weniger) und auch solche mit einer ringförmigen Bindung. Letztere, die in den sog. naphthenischen Erdölen (Rußland) die Hauptmenge ausmachen, sind dann wieder isomer mit denjenigen, die eine Doppelbindung enthalten.

Da die Stoffe  $CH_4$  bis  $C_4H_{10}$  Gase sind — das normale Butan siedet bei  $1^\circ$  —, so destillieren sie beim ersten Erwärmen schon heraus und gehen meist verloren. An einigen Orten sammelt man sie und benutzt sie als Leuchtgas. Der Petroleumäther besteht vorzugsweise aus den normalen Kohlenwasserstoffen  $C_5H_{12}$  (Siedep.  $38^\circ$ ) und  $C_6H_{14}$  (Siedep.  $71^\circ$ ), das gebräuchliche Benzin aus  $C_6H_{14}$  und  $C_7H_{16}$  (Siedep.  $98^\circ$ ), das Ligroin aus  $C_7H_{16}$  und  $C_8H_{18}$  (Siedep.  $125^\circ$ ). — Man beachte, daß die angegebenen Zahlen  $1^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $71^\circ$ ,  $98^\circ$ ,  $125^\circ$  sich um je ca.  $30^\circ$  unterscheiden. — Die noch höher siedenden Stoffe bis  $C_{11}$  bilden das Brennpetroleum.

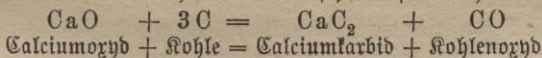
Von den hier genannten einzelnen Stoffen sei noch besonders erwähnt das erste Glied der Reihe Methan  $CH_4$ , die einfachste aller organischen Verbindungen überhaupt. Das Methan entströmt in den Gegenden, welche Petroleumquellen besitzen, oft in großer Menge der Erde, und es ist schon öfters vorgekommen, daß solche Gasquellen, durch irgendeinen Zufall in Brand geraten, jahrelang die Nacht mit ihrem Feuer erhellen. Das Methan bildet sich dort, wie auch seine Homologen, die das Petroleum ausmachen, vielleicht aus Pflanzen- oder Tierstoffen, die unter der Erde bei Luftabschluß verwesen. Auf die verschiedenen Theorien der Erdölbildung soll jedoch hier nicht näher eingegangen werden. Zweifellos bildet sich jedenfalls das Methan aus verwesenden organischen Stoffen in den Steinkohlenlagern, und wenn Pflanzenreste unter Wasser verwesen. Man sieht es fast stets, wenn man in einen Sumpf stößt, in Blasen

aufsteigen und nennt es dann Sumpfgas; in den Bergwerken heißt es Grubengas und bildet, mit Luft vermischt, ein sehr explosives Gemenge, die „schlagenden Wetter“, des Bergmanns gefürchtetsten Feind.

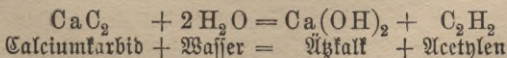
Sämtliche Stoffe dieser Reihe lassen sich synthetisch, d. h. aus den Elementen herstellen. Man kann sowohl Ketten verdoppeln, also aus  $C_4 : C_8$  machen, als zwei Ketten, z. B.  $C_3$  und  $C_2$  aneinandersetzen, als insbesondere die Kette Stück für Stück verlängern und ebenso rückwärts wieder „abbauen“. Die Methoden dazu auseinanderzusetzen, ist hier noch nicht möglich.

## 2. Acetylen — Alkohol — Essigsäure — Aldehyd.

Den Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen wollen wir bei einem Stoffe nehmen, der ebenfalls für die Frage der Synthese der organischen Verbindungen eine große Rolle spielt. Versteht man nämlich dies Wort im engsten Sinne einer Herstellung des betreffenden Stoffes direkt aus den Elementen (nicht nur im weiteren Sinne: aus einfacheren Verbindungen), so gibt es nicht gerade sehr viele Stoffe, welche als erstes Produkt der aufbauenden Tätigkeit des Chemikers in Betracht kommen können. Einer darunter ist die einzige Verbindung, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff direkt entsteht, und zwar dadurch, daß ein elektrischer Flammenbogen in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohlespitzen übergeht: das Acetylen  $C_2H_2$  oder  $CH \equiv CH$ , ein farbloses, in reinem Zustande angenehm ätherisch riechendes Gas, das heute eine ziemlich große Rolle in der Beleuchtungsindustrie spielt. Es ist nämlich nicht nur ein Bestandteil unseres Leuchtgases, sondern wird auch für sich allein in besonders konstruierten Brennern zu Beleuchtungszwecken verbrannt, da es eine sehr helle, glänzende Flamme liefert. Man stellt es im großen her, indem man Calciumkarbid, oder kurzweg meist „Karbid“ genannt, mit Wasser übergießt. Diesen Stoff erhält man durch Zusammenwirken von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen nach der Gleichung



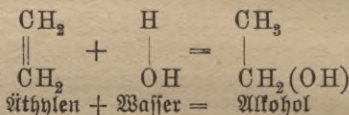
Das Calciumkarbid kann als Salz des eine schwache Säure vorstellenden Acetylens  $C_2H_2$  aufgefaßt werden. Es zerfällt sich mit Wasser nach der Gleichung



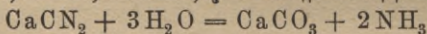
Die Anwendung des Acetylens in den Radfahrlaternen u. a. ist ebenso bekannt, wie der mit Unrecht ihm zugeschriebene, in Wirklichkeit von Ber-

unreinigungen herrührende abscheuliche Geruch, den auch das Karbid schon infolge der langsamen Einwirkung des Wasserdampfes der Luft entwickelt.

Auf die Synthese des Acetylens auf diesem Wege wurden zuerst bald nach dem Bekanntwerden des Verfahrens große Hoffnungen gesetzt, nicht nur im Hinblick auf die Beleuchtungsindustrie, sondern mehr noch, weil man hoffte, auf diese Weise auch zu einer technisch ausführbaren Synthese des Alkohols zu kommen. Acetylen verbindet sich nämlich mit Wasserstoff in statu nascondi leicht zu Äthylen  $C_2H_4$  ( $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$ ), und dieses Gas, das nebenbei bemerkt ebenfalls ein Bestandteil des Leuchtgases ist, läßt sich auf einem kleinen Umwege weiter mit Wasser zu Alkohol vereinigen



Leider erwies sich die technische Durchführung als zu wenig lohnend, so daß das Verfahren gegenüber der seit uralten Zeiten gebräuchlichen Darstellung des Alkohols durch Gärung nicht konkurrenzfähig war. Statt dessen erwuchs der Karbidindustrie jedoch eine andere ebenso wichtige Tochterindustrie in der Fabrikation eines wichtigen Düngemittels, des sog. **Kalkstickstoffs**  $CaCN_2$ <sup>1)</sup>, eines Stoffes, der durch Einwirkung von Stickstoff auf Calciumkarbid oder auch direkt auf das Gemisch von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen erhalten wird, und der heute schon eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Landwirtschaft findet. Neben seiner direkten Verwendung als Düngemittel kommt auch eine indirekte in Betracht. Er setzt sich nämlich mit überhitztem Wasserdampf nach der Gleichung



um und eröffnet so einen neuen aussichtsreichen Weg zur Herstellung des wichtigen Ammoniak. Die Zukunft muß zeigen, bis zu welchem Grade diese Industrien noch entwicklungsfähig sind. Es ist auch keineswegs ausgeschlossen, daß trotz des anfänglichen Mißerfolges die ange-deutete oder eine verwandte Art der Alkoholsynthese doch noch zu industrieller Bedeutung kommen könnte, zumal wenn fortdauernde Lebensmittelknappheit zur möglichsten Schonung des wichtigsten Ausgangsmaterials der heutigen Spiritusfabrikation, der Kartoffel, zwingen sollte.

1) Die chemische Bezeichnung des Stoffes: Calciumcyanamid kann hier noch nicht erklärt werden (s. S. 102).

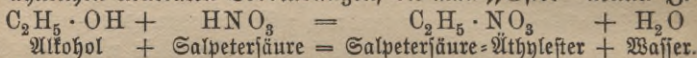


Wir müssen nun dieser bisher allgemein üblichen Erzeugung des Alkohols durch Gärung und dem Alkohol selbst einige Worte widmen. Der Stoff, aus dem sich Alkohol bei der Gärung bildet, ist bekanntlich Zucker, jedoch nicht unser gewöhnlicher Rüben- oder Rohrzucker, sondern der mit ihm nahe verwandte Traubenzucker (s. unten), dem die Formel  $C_6H_{12}O_6$  zukommt. Bei der Gärung zerfällt dieser in  $2C_2H_6O$  (Alkohol) und  $2CO_2$  (Kohlendioxyd), das durch sein Entweichen das bekannte Schäumen verursacht. Im einzelnen ist übrigens der Vorgang ein sehr viel verwickelterer, als es diese nur sehr summarische Formel angibt, und keineswegs schon bis in alle Einzelheiten aufgeklärt. Sicher ist, daß er nur erfolgt durch die Einwirkung ganz bestimmter Arten von Kleinlebewesen, der Hefepilze, auf den Zucker. — Außer direkt zuckerhaltigen Pflanzenteilen, wie z. B. Trauben oder Zuckerrohr, werden auch stärkehaltige, wie Kartoffeln, Gerste, Reis usw., zur Erzeugung alkoholischer Getränke gebraucht. In diesem Falle wird durch einen vorbereitenden Vorgang, das sog. Maischen, zuerst die Stärke in Zucker verwandelt. Wir kommen auf die nähere Erklärung sowohl dieses wie des Gärungsprozesses in anderem Zusammenhang zurück (s. S. 58). Hier sei nur noch hinzugefügt, daß man nun des weiteren die bei der Gärung entstandene Flüssigkeit entweder als solche verbraucht (Wein, Bier), oder aber aus ihr durch einen Destillationsprozeß, das sog. Brennen, alkoholreichere Produkte gewinnt. So entsteht durch Destillation des Weins der Kognak, durch Destillation des bei der Gärung der Kartoffelmaische erhaltenen Produkts der Kartoffelschnaps. Durch wiederholte Destillation, zuletzt unter Zusatz wasserentziehender Mittel, erhält man schließlich reinen Alkohol.

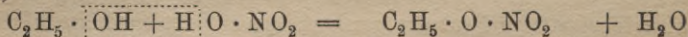
Alkohol ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende, flüchtige, bei  $79^\circ$  siedende Flüssigkeit. Neben seiner sehr zweifelhaften Bedeutung als „Genuß“-Mittel steht seine außerordentlich vielseitige Verwendbarkeit als Brennmaterial und vor allem als Lösungsmittel für eine Unzahl organischer Stoffe, wie z. B. Harze, Fette, Riechstoffe, Arzneistoffe u. dgl., sowie seine Verwendung zur Herstellung anderer viel gebrauchter Stoffe, so daß er zweifelsohne als eine der wichtigsten organischen Substanzen zu bezeichnen ist. Von den aus ihm hergestellten Produkten erwähnen wir hier kurz den Äther, das Chloroform und Jodoform und die Essigsäure.

Um die Bildung des ersteren aus Alkohol zu verstehen, betrachten wir die Konstitutionsformel des Alkohols  $CH_3-CH_2(OH)$ . Man sieht ohne

weiteres, daß von den 6 H-Atomen der Molekel eins, nämlich das der OH-Gruppe eine ganz andere Rolle spielt als die 5 anderen. Will man nur dies andeuten, so schreibt man gewöhnlich die Formel:  $C_2H_5(OH)$ , indem man  $(CH_3-CH_2)$  — als einwertige Gruppe  $(C_2H_5)'$  auffaßt. Man nennt diese Gruppe das Radikal des Alkohols und gibt ihr einen besonderen Namen: „Äthyl“, dessen Bedeutung das Folgende klarmachen wird.<sup>1)</sup> Es zeigt sich, daß diese einwertige Äthylgruppe eine gewisse Ähnlichkeit mit einem einwertigen Metallatom, wie K oder Na, besitzt, daß also der Alkohol sich in vieler Hinsicht dem Kalium- oder Natriumhydroxyd KOH und NaOH ähnlich verhält. Wie diese Basen mit Säuren zu Salzen sich vereinigen, so vereinigt sich auch der Alkohol mit Säuren zu ähnlichen neutralen Verbindungen, die man „Ester“ nennt. Z. B.



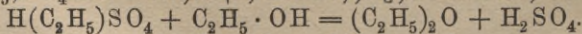
Diese Ester sind, wie der Alkohol, flüchtig und besitzen meist einen sehr angenehmen Geruch. Man stellt sie her durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und der betreffenden Säure oder statt der letzteren eines ihrer Salze und Schwefelsäure. Schreiben wir die Konstitutionsformel der Salpetersäure  $HO-NO_2$  (s. S. 31), so ist die Esterbildung eine Wasserabspaltung nach dem S. 32 erörterten Schema.



Äthyl-Alkohol + Salpetersäure = Salpetersäure-Äthylester + Wasser.

Jeder Ester läßt sich umgekehrt durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Laugen in seine beiden erzeugenden Bestandteile spalten unter Wasseraufnahme (Hydrolyse). Wir kommen auf diese Tatsache noch oft zurück.

Wie man ferner aus zwei Molekeln KOH minus  $H_2O$  das Anhydrid  $K_2O$  sich entstanden denken kann (Anhydridbildung s. S. 32), so entsteht aus Alkohol ganz analog ein Stoff  $(\overset{C_2H_5}{\underset{C_2H_5}{>}}O = \text{Äthyloxyd}$ . Man bewirkt diese Wasserabspaltung, indem man den Alkohol mit Schwefelsäure auf  $140^\circ$  erhitzt, wobei aus dem zunächst gebildeten sauren Ester  $H(C_2H_5)SO_4$  und Alkohol sich das Äthyloxyd bildet nach der Formel



Die Schwefelsäure wird also wieder gebildet und kann von neuem eine

1) Im Anschluß hieran erklärt sich auch der Name Äthan für den Kohlenwasserstoff  $CH_3-CH_3$  und Äthylen für  $CH_2=CH_2$ .

Portion Alkohol in Äthyloryd verwandeln. Dieses letztere ist der Äther, wegen seiner Darstellung mit Hilfe von Schwefelsäure fälschlich auch Schwefeläther genannt, obwohl er gar keinen Schwefel enthält.

Auch der Äther ist ein vielgebrauchter Stoff, besonders wichtig als Lösungsmittel, sowie als Betäubungsmittel bei Operationen an Stelle des Chloroforms. — Die bekannten „Hoffmannstropfen“ sind eine Mischung von 1 Teil Äther mit 3 Teilen Alkohol.

Da wir nun das Chloroform soeben erwähnt haben, so wollen wir gleich hinzufügen, daß man es durch Destillation von Alkohol mit Chloralkali und Wasser erhält. Merkwürdigerweise tritt dabei, was sonst sehr selten vorkommt, eine Trennung der C-Kette des Alkohols ein. Chloroform ist nämlich Trichlormethan  $\text{CHCl}_3$ , enthält also nur ein C-Atom. Auf die Erklärung sei hier verzichtet. Läßt man statt des Chlors Jod auf Alkohol einwirken, so entsteht das Jodoform  $\text{CHI}_3$ , ein gelbes Pulver, dessen eigenartiger Geruch ebenso bekannt ist, wie seine Verwendung als Desinfektionsmittel für Wunden.

Das wichtigste unter den aus Alkohol hergestellten Produkten ist die Essigsäure. Bekanntlich werden Wein, Bier usw. sauer, wenn sie eine Zeitlang an offener Luft, besonders im warmen Zimmer, stehen. Unter Mitwirkung gewisser Bakterien oxydiert sich dann nämlich der Alkohol und geht dadurch in Essigsäure über. Um diesen Vorgang zu beschleunigen, läßt man im großen bei der sog. Schnelleffigfabrikation die zu verwandelnde Flüssigkeit über Hobelspäne in einem Fasse öfters herunterrieseln, so daß sie in allen ihren Teilen mit der Luft in Berührung kommt.

Essigsäure ist  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , Alkohol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Ein Vergleich dieser beiden Formeln zeigt, daß für 2 H-Atome des Alkohols 1 O-Atom eingetreten ist. Es wird anzunehmen sein, daß bei der Oxydation an der Luft die beiden verlorenen H-Atome sich mit einem zweiten O-Atom zu Wasser verbinden, also:

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

Aber welche H-Atome sind ersetzt? Alkohol hat die Strukturformel  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{·OH}$ . Es läßt sich beweisen, daß die Essigsäuremolekel noch die Methylgruppe  $\text{CH}_3$  enthält, — vermittels einer Bildungsweise derselben aus Methylalkohol  $\text{CH}_3\text{·OH}$  (s. unten), die wir am Schluß besprechen werden —. Demnach müssen die beiden ersetzten H-Atome die der Gruppe  $\text{CH}_2\text{·OH}$  sein, und diese Gruppe muß also durch die Oxydation in die Gruppe  $\text{—CO·OH}$ , d. h.  $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{H}$  übergehen. — Dieser

Übergang ist nun eine der wichtigsten und allgemeinsten Reaktionen in der organischen Chemie; alle Stoffe, welche eine Gruppe  $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  enthalten, gehen durch Oxydation in Säuren über, indem sich diese Gruppe in die sog. **Karboxyl-Gruppe**  $-\text{CO} \cdot \text{OH}$  verwandelt. Diese Gruppe ist also die eigentliche Säuregruppe in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, fast alle organischen Säuren enthalten sie, und nur das H-Atom dieser Gruppe ist ein saures, d. h. durch Metalle ersetzbar. Je nach der Zahl der  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  Gruppen in der Molekel ist eine Säure ein- oder mehrbasisch (s. S. 17), die Essigsäure also, trotz ihrer vier H-Atome doch nur einbasisch. — Die Anwendungen der Essigsäure bzw. des Essigs sind bekannt. Von ihren Salzen ist besonders das Na-Salz  $\text{CH}_3-\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$  wichtig, ferner das Pb-Salz  $(\text{CH}_3-\text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{Pb}$ , genannt Bleizucker, und das Eisen Salz  $(\text{CH}_3-\text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{Fe}$  für die Färberei. Ihr Äthylester  $\text{CH}_3-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ , der einen angenehm erfrischenden Geruch hat, wird unter dem Namen „Essigäther“ in den Handel gebracht. Die Hauptmenge der gegenwärtig im Handel befindlichen Essigsäure stammt aus dem Holzeßig (s. S. 8).

Der Übergang des Alkohols in Essigsäure, der sich bei der Essigsäurefabrikation auf einmal zu vollziehen scheint, geht tatsächlich in zwei Stufen vor sich. Es bildet sich zunächst ein Zwischenprodukt. Die Molekel  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  des Alkohols verliert zuerst zwei Atome H, und dann erst tritt ein neues O-Atom hinzu. Durch sehr vorsichtige Oxydation des Alkohols kann man diese beiden Stufen voneinander trennen. Man erhält dann einen Stoff  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , den sog. **Aldehyd**. Der Name ist zusammengezogen aus Al(cohol) de hyd(rogenatus) = Alkohol, dem Wasserstoff entzogen ist. Man bemerkt den Geruch dieses Stoffes, wenn der Docht einer Spiritusflamme nach dem Ausblasen noch glimmt, noch stärker, wenn man ein wenig Alkohol in ein erwärmtes Gläschen gießt und nun in den mit Luft gemischten Dampf eine Spirale aus dünnem Platindraht bringt (Abb. 3), die man soeben in einer Flamme ausgeglüht hat. Das Platin glüht dann wieder weiter und kann unter Umständen den Dampf zur Entzündung bringen. Es



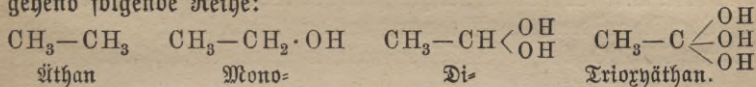
Abb. 3.

bewirkt hierbei die Oxydation des Alkohols, ohne anscheinend selbst an der Reaktion teilzunehmen. Derartige Wirkungen nennt man katalytische, den Stoff, der (wie hier das Platin) eine chemische

Reaktion befördert, ohne scheinbar selbst daran beteiligt zu sein, nennt man Katalysator oder Kontaktsubstanz, da er (scheinbar) durch die bloße Berührung wirkt. Dieser Begriff ist in der neueren Chemie von hervorragender Wichtigkeit geworden. Wir kommen noch mehrfach darauf zurück.

Aldehyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die schon bei  $21^{\circ}$  siedet, also noch flüchtiger ist als Äther (Siedep.  $35^{\circ}$ ). Seine Konstitution ergibt sich aus seiner Zwischenstellung zwischen Alkohol und Essigsäure. Um diesen Übergang zu verstehen, denken wir uns die Oxydation dadurch ausgeführt, daß ein H-Atom durch die Gruppe OH ersetzt wird, was offenbar, da sich die Zahl der H-Atome dabei nicht ändert, gleichbedeutend ist mit dem Einschieben eines O-Atoms zwischen C und H.

Wir haben dann vom Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  (Äthan) ausgehend folgende Reihe:



Monooxyäthan ist dasselbe wie Alkohol. Tritt nun noch ein OH am selben C-Atom ein, so erfolgt eine Anhydridbildung (s. S. 32): aus  $\text{CH}_3 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \text{O} \text{H} \end{array}$  wird  $\text{CH}_3 - \text{CHO}$  worin O doppelt gebunden ist. Das ist dann der Aldehyd. Tritt in diesen abermals OH ein, so entsteht  $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , d. i. Essigsäure.

Es ist eine durchgehends gültige Regel, daß zwei OH-Gruppen am selben C-Atom nicht vorkommen, vielmehr stets statt dessen unter Wassererspaltung ein doppelt gebundenes O-Atom erscheint. Doch sind Abkömmlinge der Hydrate in vielen Fällen bekannt, so z. B. das als Schlafmittel gebrauchte Hydrat des Trichloraldehyds oder Chlorals, das Chloralhydrat:  $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \text{O} \text{H} \end{array}$ . Die Aldehydgruppe  $-\text{CHO}$  verhält sich überhaupt in zahlreichen Fällen wie die Gruppe  $-\text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \text{O} \text{H} \end{array}$ .

Es ist wichtig, sich die hier dargelegten Beziehungen klarzumachen, da sie überall wiederkehren.

### 3. Holzgeist — Ameisensäure — Formaldehyd — Assimilation.

In dem vorhin erwähnten „Holzessig“ findet sich neben Wasser und Essigsäure auch ein geistig riechender Stoff in ziemlicher Menge, den man daraus durch fraktionierte Destillation herstellt, der

Holzgeist oder **Methylalkohol** (von methy = Wein, hyle = Holz), eine dem gewöhnlichen Alkohol in jeder Hinsicht ähnliche Flüssigkeit, von ihm aber durch den niedrigeren Siedepunkt ( $66^{\circ}$ ) und den eigentümlichen Geruch deutlich unterschieden. Er ist überdies schwach giftig und wird deshalb neben anderen Stoffen oft dem gewöhnlichen Alkohol zugesetzt, um diesen zum Trinken ungenießbar zu machen (denaturierter Spiritus!). Er dient ferner als Lösungsmittel und wird vor allem in der Farbstoffindustrie in großen Mengen verbraucht zur Einführung von Methylgruppen  $\text{CH}_3$  in gewisse Verbindungen. Seine Formel ist nämlich  $\text{CH}_3\text{—OH}$ , er ist also Dimethan; wir verstehen nun, wie die Methylgruppe und das Methan zu ihrem Namen und wie ferner das Äthyl zu seiner Endung „yl“ gekommen ist. Es besteht eine vollständige Analogie zwischen den Formeln  $\text{CH}_3\text{·OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{·OH}$  der beiden Alkohole. Wie das Radikal „Äthyl“ z. B. den Äthyläther  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  bildet, so bildet sich auf demselben Wege auch aus dem Methylalkohol ein Methyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , der, nebenbei bemerkt, mit dem Äthylalkohol isomer ist. Es gibt auch einen „gemischten“ Äther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{·CH}_3\text{·O}$ , Äthylmethyläther, ferner tritt der Methylalkohol mit allen Säuren zu Estern zusammen, z. B. Essigsäuremethylester  $\text{CH}_3\text{—CO·O(CH}_3\text{)}$ , und endlich entspricht der Umwandlung des gewöhnlichen Alkohols in Essigsäure die Verwandlung des Methylalkohols in die Ameisensäure, sowie der Zwischenstufe des Aldehyds oder, wie wir nun genauer sagen müssen, des Acetaldehyds (acetum = Essig) die Zwischenstufe des Formaldehyds (formica = Ameise), wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:

Äthyl-Alkohol:  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{·OH}$ , Methyl-Alkohol:  $\text{H—CH}_2\text{·OH}$ ,

Acetaldehyd:  $\text{CH}_3\text{—CHO}$ , Formaldehyd:  $\text{H—CHO}$ ,

Essigsäure:  $\text{CH}_3\text{—CO·OH}$ , Ameisensäure:  $\text{H—CO·OH}$ ,

in denen wir der Übersichtlichkeit wegen das eine H-Atom etwas abgerückt haben. — Dem Besitz der

Ameisensäure verdanken es die Ameisen und Brennesseln und mit ihnen zahlreiche andere Tiere und Pflanzen, daß ihnen die Menschen gern aus dem Wege gehen, denn sie ruft, auf oder in die Haut gebracht, ein sehr unangenehmes Beißen und Jucken hervor. Sie ist wie die Essigsäure eine wasserhelle, eigenartig riechende Flüssigkeit.

Wichtiger als die Säure ist für uns hier noch der Aldehyd derselben, **Formaldehyd**  $\text{CH}_2\text{O}$ . Man erhält diesen, entsprechend dem Acetaldehyd,

durch vorsichtige Oxydation des Alkohols  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , indem man den Dampf des letzteren, mit Luft vermischt, über glühende Metalle leitet, die für den Vorgang als Katalysatoren dienen.  $\text{CH}_2\text{O}$  ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas (Siedepunkt  $-21^\circ$ ), es löst sich aber leicht in Wasser. Eine ca. 40prozentige Lösung kommt unter dem Namen „Formalin“ in den Handel. Wahrscheinlich enthält sie das Hydrat  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right.$ . Formaldehyd ist eins unserer besten und sichersten Desinfektionsmittel, weil er gasförmig ist, und wird deshalb heute allgemein zum Desinfizieren von Wohnräumen angewendet. Das Einatmen seiner Dämpfe ist ein probates Mittel gegen Schnupfen. „Forman-Watte“ und „Formaminttabletten“ (letztere zur Desinfektion der Mundhöhle gebraucht) verdanken ihm gleichfalls ihre Wirkung.

Formaldehyd sowohl als Acetaldehyd haben die merkwürdige Eigenschaft, sich bei längerem Stehen oder beim Behandeln mit gewissen Stoffen, wie Schwefelsäure, Kalk u. a. zu „polymerisieren“. Sie verwandeln sich in feste weiße Stoffe, deren Molekeln Vielfache der einfachen Aldehydmolekeln sind  $(\text{CH}_2\text{O})_x$  und  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ . Diese Reaktionen sind deshalb so besonders interessant, weil sie ein Beispiel dafür bilden, daß doch unter gewissen Umständen auch aus verhältnismäßig einfachem Ausgangsmaterial durch bestimmte chemische Einwirkungen auf einem kurzen und direkten Wege schon recht verwickelte Stoffe entstehen können, und weil sie somit eine gewisse Einsicht in das Problem geben, wie es bei der Assimilation der Pflanzen vielleicht wohl zugehen könnte. Ja noch mehr als das: Gerade die Polymerisation des Formaldehyds ist mit einiger Wahrscheinlichkeit selbst als einer der Schritte dieses synthetischen Weges in der Natur anzusehen. Unter den erwähnten Produkten, die man durch Behandeln von Formaldehyd mit Basen, wie Kalk, erhält, finden sich nämlich auch Stoffe der Molekularformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (= 6 \text{CH}_2\text{O})$ , die, wie zuerst Butlerow 1861 nachwies, wirkliche Zucker vorstellen. Auf Grund dessen kann man sich etwa folgendes Bild von dem Assimilationsvorgang machen:

Wir haben, vom Methan ausgehend, bei stufenweiser Oxydation, d. h. stufenweisem Ersatz von H durch OH, folgende Reihe (vgl. auch S. 47):

- 1)  $\text{CH}_4$ , 2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , 3)  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , 4)  $\text{CH}(\text{OH})_3$ , 5)  $\text{C}(\text{OH})_4$ ,
- 1) ist Methan, 2) Methylalkohol, 3) das Hydrat des Formaldehyds, d. h.  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , 4) das vollständige Hydrat der Ameisensäure

(f. S. 32), 5) endlich das vollständige Hydrat der Kohlensäure, denn

$C \equiv O$  ist  $C \begin{array}{l} \diagup O H \\ O H \\ \diagdown O H \end{array}$  minus  $2 H_2O$  (die Salze der Kohlensäure f. S. 32

leiten sich von dem einfachen Hydrat  $O = C \begin{array}{l} \diagup O H \\ O H \end{array}$  ab, es gibt aber auch Ester des vollständigen Hydrats). Durch stufenweise Reduktion, d. h. Entziehung von Sauerstoff, muß demnach aus  $CO_2 + H_2O$  erst Ameisensäure, dann Formaldehyd usw. werden.

Nehmen wir nun an, daß diese Reduktion in den Blättern der Pflanzen unter Mitwirkung des Blattgrüns ausgeführt wird, so erfolgte dann im Anschluß an sie die Polymerisation des Formaldehyds zu Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  und weiterhin zu Stärke (f. S. 58). Es ist in neuerer Zeit mehrfach gelungen, mit Hilfe künstlicher Bestrahlung durch ultraviolette Licht aus Kohlensäure bei Gegenwart von Alkalien direkt Formaldehyd und auch Zucker zu erhalten. — Trotzdem ist es noch keineswegs sicher, daß der angedeutete Weg wirklich der Weg der natürlichen Zuckersynthese ist. Wir dürfen jedoch hoffen, daß dies Problem durch die weitere Verfolgung aller dieser Untersuchungen in absehbarer Zeit gelöst werden wird (f. auch S. 72).

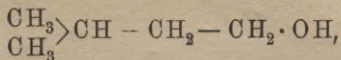
#### 4. Andere Alkohole und deren Abkömmlinge.

Wenn durch Ersatz eines H-Atoms durch OH in den beiden Kohlenwasserstoffen  $CH_4$  und  $CH_3 - CH_3$  zwei einander so ähnliche Stoffe entstehen, so liegt es nahe zu vermuten, daß durch die gleiche Substitution auch aus anderen Kohlenwasserstoffen Stoffe sich bilden werden, die wieder dem Methyl- und Äthylalkohol ähnlich sind. Und das ist in der Tat der Fall. Jeder Stoff, der irgendwo in der offenen C-Kette eine OH-Gruppe enthält an einem C-Atom, das außer diesem OH nur H-Atome oder andere C-Atome der Kette bindet, ist ein Alkohol im weiteren Sinne.

Es existiert somit zunächst eine vollständige homologe Reihe zu den beiden genannten Alkoholen, nämlich die beiden Propylalkohole (Normal- und Iso-)  $CH_3 - CH_2 - CH_2 \cdot OH$  und  $CH_3 - CH(OH) - CH_3$  (die beiden Gruppen, welche mit OH verbunden sind, nennt man Normal- und Isopropyl), ferner die vier Butylalkohole  $C_4$ , acht Amylalkohole  $C_5$ , dann Hexyl-, Heptyl- usw. Alkohole bis  $C_{30}$ . Die Isomeren sind noch viel mannigfaltiger als die der entsprechenden Kohlenwasserstoffe, weil es noch auf die Stellung der OH-Gruppe ankommt.



Auf die letzten Glieder dieser Reihe werden wir später noch einmal zurückkommen. Von den mittleren Gliedern ist der wichtigste der **Gärungs- Amylalkohol**



der als Nebenprodukt bei der Zuckergärung (s. S. 43) entsteht und der Hauptbestandteil des Fuselöls ist, das bekanntlich nicht gerade lieblich duftet. Diese Eigenschaft haben auch viele andere der genannten höheren Alkohole. Merkwürdig aber ist, daß ihre Ester mit organischen Säuren äußerst angenehm riechende Substanzen sind. So ist z. B. der sog. Birnenäther der Essigsäureester des zuletzt genannten Alkohols, der Äpfeläther der Ester desselben mit der sehr übelriechenden „Valeriansäure“ (s. unten). Andere derartige Ester zum Teil mit noch mehr C-Atomen in den Molekeln verursachen das „Bukett“ der Weine, sie dienen sämtlich in der modernen Industrie zur Herstellung der Fruchtbonbons.

Alle diejenigen unter diesen Alkoholen, welche die OH-Gruppe am Ende in einer Gruppe  $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  stehen haben, können durch Oxidation in Aldehyd (mit der Gruppe  $-\text{CHO}$ ) und Säuren ( $-\text{CO} \cdot \text{OH}$ ) verwandelt werden. Nicht möglich ist dies dagegen z. B. bei den Alkoholen, welche wie der Isopropylalkohol in der Mitte die Gruppe  $-\text{CH}(\text{OH})-$  enthalten. Darin läßt sich nur noch ein OH einführen, worauf unter Wasserabspaltung  $-\text{CO}-$  entsteht. Die dadurch entstandenen Stoffe heißen **Ketone**, sie sind den Aldehyden nahe verwandt, können aber natürlich nicht wie diese in entsprechende Säuren weiter verwandelt werden. Aus dem Isopropylalkohol insbesondere entsteht das **Aceton**  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ , eine flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeit, die in ziemlicher Menge im Holzessig enthalten ist und daraus gewonnen wird. Sie dient als Lösungsmittel, sowie zu synthetischen Reaktionen.

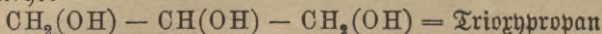
Ein dritter Fall liegt vor, wenn in einem Kohlenwasserstoff, wie  $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$  (Isobutan), das mittlere H-Atom durch OH ersetzt



wird. Der entstehende sog. tertiäre Butylalkohol kann weder zu einem Aldehyd oder Keton, noch zu einer Säure oxydiert werden.

Doch der Begriff des Alkohols läßt sich noch weiter verallgemeinern. Es können auch mehrere OH-Gruppen, nur nicht am selben C-Atom, eintreten, man erhält alsdann die sog. mehrwertigen Alkohole. Der einfachste denkbare Stoff der Art wäre  $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CH}_2(\text{OH})$ , er

heißt **Glykol** und wird uns unten näher beschäftigen. Seinen Namen hat er von seinem süßen Geschmack (glykys = süß), den er mit fast allen mehrwertigen Alkoholen teilt. Auf dieselbe Weise ist der dreiwertige Alkohol



zu seinem Namen **Glyzerin** gekommen. Alle diese Alkohole liefern durch Drydation Aldehyde, Ketone, Säuren. Je nach den näheren Umständen bilden sich Stoffe, die entweder zugleich Alkohol und Aldehyd, Alkohol und Säure, zweibasische Säure usw. sind; also eine unerschöpfliche Mannigfaltigkeit von Derivaten. Ferner bilden sie alle Äther und Ester, die zum Teil von großer Bedeutung sind. Die wichtigsten sind die Ester des Glyzerins. Bevor wir aber diese — es sind die Fette — näher betrachten, ist es nötig, zuerst die zugehörigen Säuren zu erläutern. Wir schließen deshalb hier zunächst die

### 5. Höheren Fettsäuren und ihre Abkömmlinge

an, worunter die Fette und Wacharten die wichtigsten sind. Setzt man die Reihe: Ameisensäure — Essigsäure weiter fort, indem man H durch  $\text{CH}_3$  ersetzt, so erhält man zuerst die

**Propionsäure**  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , sodann die beiden

**Buttersäuren**: Normale B.  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$  und Iso-  
buttersäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 > \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ ,

die natürlich durch Drydation der entsprechenden Alkohole erhalten werden können, deren Namen von ihnen abgeleitet sind, ebenso wie die Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe Propan und Butan (Isobutan). Die Propionsäure hat bereits ein fettartiges, öliges Aussehen, daher ihr Name (protos = erster, pion = fett, erste fettartige Säure). Noch öligere sind die Buttersäuren. Der Glyzerinester der N-Säure findet sich in der Butter (bis zu 2%). Indem er bei längerem Stehen in seine beiden Bestandteile zerfällt, also freie Säure entsteht, wird die Butter „ranzig“. Die Buttersäure besitzt nämlich nicht gerade einen angenehmen Geruch und Geschmack. Noch eindringlicher überzeugt uns davon der Geruch des Schweißes, der außer durch sie durch das darin enthaltene Ammoniak verursacht wird. Auch die Isobuttersäure ist nicht viel besser. Sie verleiht dem „Johannisbrod“ seinen eigentümlichen, vielen Menschen äußerst widerwärtigen Geschmack und Geruch.

Von den Säuren  $\text{C}_5$  ist die normale **Valeriansäure** als Ester im **Valerian**, besonders in der Wurzel enthalten. Von den nächsten wollen wir

absehen und uns sofort den normalen Säuren  $C_{16}$  und  $C_{18}$  zuwenden, der  
**Palmitinsäure**  $CH_3 - (CH_2)_{14} - CO \cdot OH$  und der  
**Stearinsäure**  $CH_3 - (CH_2)_{16} - CO \cdot OH$ .

Ihnen schließt sich an die **Oleinsäure**, die man sich aus der Stearinsäure dadurch entstanden denken kann, daß an den beiden C-Atomen Nr. 9 und 10 (von  $CH_3$  anfangend) je ein H weggelassen und dafür eine Doppelbindung eingetreten ist.

Indem das Glycerin  $CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$  als dreiwertiger Alkohol mit jedesmal drei Molekeln einer dieser drei Säuren einen dreifachen Ester bildet, entstehen drei Stoffe, die man **Palmitin**, **Stearin**, **Olein** nennt. Diese drei Stoffe sind die näheren Bestandteile unserer **Fette**. Diese Aufklärung über die Natur der Fettarten verdankt die Wissenschaft den klassischen Untersuchungen des Franzosen Chevreul (um 1820), die Konstitution der betreffenden Säuren und des Glycerins wurde aber natürlich erst viel später ermittelt. Bedenkt man, daß eine Molekel Stearin  $C_{57}H_{110}O_6$  nicht weniger als 173 Atome enthält, so wird man doch einige Achtung gewinnen vor einer Forscherarbeit, die die Anordnung dieser 173 Atome festgestellt hat.

Die Zusammensetzung der einzelnen im Pflanzen- und Tierreich vorkommenden Fettarten aus jenen drei Stoffen ist verschieden. Palmitin und Stearin sind fest, ersteres ist der Hauptbestandteil z. B. der Kokosnussbutter (daher der Name), letzteres derjenige des Rindertalg. Olein dagegen ist flüchtig und ist dementsprechend der Hauptbestandteil der meisten fetten Öle. Je nach dem Mengenverhältnis wechselt die Festigkeit und Schmelzbarkeit der einzelnen Fettarten. In neuerer Zeit wird in großem Umfange das sog. Härten flüssiger Fette (z. B. des Trans) ausgeführt, das in einer Umwandlung von Olein in Stearin durch Addition von 2 H („Reduktion“ durch H in statu nascendi) besteht.

Was man im gewöhnlichen Leben „Stearin“ nennt, die Masse, woraus die sog. Stearinkerzen bestehen, ist in Wirklichkeit nicht der Ester, sondern die **Stearinsäure** selber, gemischt mit etwas weniger Palmitinsäure. Diese Stoffe sind also selber feste, weiße Massen, sie schmecken auch keineswegs sauer, wie bekannt, färben auch blaues Lackmuspapier nicht rot. Um beides zu können, müßten sie nämlich in Wasser löslich sein, was nicht der Fall ist. Dennoch sind sie Säuren im Sinne der Chemie, sie bilden nicht nur Ester sondern vor allen Dingen auch Salze. Auch diese spielen im täglichen Leben eine große Rolle, so groß, daß ein großer Mann einmal behauptet hat, die Kulturstufe eines Volkes bemesse sich nach dem

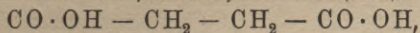
Verbrauch derselben: es sind die **Seifen**. Die Na-Salze bilden die festen Toiletteseifen, die K-Salze die Schmierseifen. Man erhielt sie früher durch Kochen der Fette, d. h. der Glycerinester, mit Kali- oder Natronlauge, wobei die Base den Alkohol (Glycerin) vertreibt, der sich demnach in den Seifenfabriken in großen Massen als Nebenprodukt ergibt. Heute werden meist die Fette direkt durch Erhitzen mit Wasser im Druckkessel über  $100^{\circ}$  „verseift“, d. h. in Fettsäure und Glycerin zerlegt und dann beide Teile einzeln weiter verarbeitet. Die Hauptmenge des erzeugten Glycerins verbrauchen die Dynamitfabriken. Durch Mischen mit höchst konzentrierter Salpetersäure entsteht aus dem Glycerin sein dreifacher Salpetersäureester, das sog. **Nitroglycerin**, eine gelbe, ölige Flüssigkeit, die beim Erhitzen oder Schlagen mit furchtbarer Heftigkeit explodiert. Um sie in weniger gefährlicher Form verwenden zu können, läßt man sie von einer gewissen Erdart „Kieselgur“ auffaugen. Das so entstandene Pulver heißt **Dynamit**. Erfährt der Leser nun noch, daß Nitroglycerin auch ein Bestandteil vieler moderner Geschosstriebmittel ist, so wird ihm manche Erscheinung der Kriegswirtschaft verständlich werden. Im Frieden wurde Glycerin sonst auch bekanntlich zur Herstellung von allerlei Heil- und Toilettemitteln, sowie zum Süßen der Weine u. a. verwendet.

Mit den Fetten aufs engste verwandt sind die Wachsorten, auf deren Konstitution hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Über die Bildung aller dieser Stoffe im lebenden Organismus sind wir bislang nur auf Vermutungen angewiesen. Zweifellos ist nur, daß sie wie alle komplizierteren Stoffe im Pflanzenkörper entstehen aus den zunächst bei der Assimilation gebildeten Stoffen, also Stärke und Zucker usw. Auch diese gehören in die Reihe der Abkömmlinge höherer mehrwertiger Alkohole, wir wollen aber, dem allgemeinen Gebrauch folgend und der Wichtigkeit dieser Stoffe entsprechend, ihnen ein Sonderkapitel widmen. Bevor wir aber an dieses gehen, seien kurz noch einige der wichtigsten Säuren erwähnt, welche durch *Dryhdation* mehrwertiger Alkohole entstehen. — Das sind zunächst einige **Alkoholsäuren**, d. h. Säuren, welche noch alkoholische Hydroxyle enthalten. Der einfachste derartige Stoff ist die **Glykolsäure**  $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , welche bei teilweiser *Dryhdation* des oben erwähnten Glykols entsteht. Sie findet sich in der Natur ziemlich verbreitet, z. B. in den unreifen Weintrauben, freilich nicht so vielfach, wie die bei totaler *Dryhdation* desselben Alkohols entstehende **Oxalsäure**  $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CO} \cdot \text{OH}$  (Oxalis = Sauerflee), deren

saures Kalisalz — Keesalz genannt — in sehr vielen Pflanzenteilen, wahrscheinlich als Schutzmittel gegen Tierfraß, abgeschieden wird, und das bekanntlich wegen seiner lösenden Wirkung auf Eisensalze zur Entfernung von Tintenflecken benutzt wird.

Von den weiteren einbasischen Alkoholsäuren ist die  $\alpha$  = Drypropionsäure oder **Milchsäure**  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CO} \cdot \text{OH}$  die wichtigste. Sie bildet sich durch eine eigentümliche Gärung aus Zucker und verursacht den sauren Geschmack der sauren Milch, des Kefirs, der Buttermilch, des Sauerteigs usf. Als zweibasische Säure nannten wir soeben die Oxalsäure. Verbreiteter noch als diese im Pflanzenreich sind drei zweibasische Säuren mit je 4 C-Atomen, nämlich die Bernsteinsäure



die **Äpfelsäure** = Drybernsteinsäure und die **Weinsäure** = Dioxybernsteinsäure, besonders das saure Kalisalz der letzteren, der **Weinstein** oder **Cremor tartari**, ist ein bekannter und vielgebrauchter Stoff. Die Namen dieser Säuren sind von dem bekanntesten und hauptsächlichsten Vorkommen in der Natur abgeleitet. Doch sind in den sauren Früchten usf. in der Regel mehrere derselben gleichzeitig enthalten; so findet sich z. B. Äpfelsäure außer in den sauren Äpfeln auch in den unreifen Vogelbeeren, Stachelbeeren u. a., Weinsäure, Äpfelsäure und Glykolsäure in den unreifen Trauben usf. Sie können sämtlich synthetisch hergestellt werden.

Die wichtigsten aller mehrwertigen Alkohole sind die den nunmehr zu betrachtenden Stoffen zugrunde liegenden mit 6 C-Atomen und 6 OH-Gruppen. Ihre Derivate nämlich sind die Hauptvertreter einer der verbreitetsten und wichtigsten Gruppen organischer Stoffe, der sog.

## 6. Kohlehydrate.

Der Name kommt daher, daß ihre Molekeln entweder Polymere der Formaldehydmolekel  $\text{CH}_2\text{O}$  (vgl. S. 25 u. S. 49) sind, nämlich  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  oder Anhydride solcher, z. B.  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ . Scheinbar bestehen also diese Stoffe aus C und  $\text{H}_2\text{O}$ . Die wichtigsten unter ihnen sind Zellstoff, Stärke, Dextrin und die Zucker- und Gummiarten.

Der **Zellstoff** oder die **Zellulose** bildet die Wandungen der Zellen, d. h. der meist mikroskopisch kleinen Gebilde, aus denen die ganze Pflanze (wie auch das Tier) aufgebaut ist. Ziemlich rein kennen wir den Zellstoff in Gestalt der Baumwolle oder Watte und des Papiers. Mit vielen anderen Substanzen vermischt, haben wir ihn im Holz. Da er in allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme einer einzigen, unlöslich ist, so kann man

durch Auswaschen, Auspressen und mehrfaches Ausziehen mit Wasser, Alkohol, Äther usw. schließlich aus allen Pflanzenteilen fast reinen Zellstoff, aber natürlich von sehr verschiedener Festigkeit und Gestalt herstellen. Im großen wird so aus Holz durch Behandlung mit Natronlauge oder schwefliger Säure, wodurch die eiweißartigen Nebenbestandteile des Holzes aufgelöst werden, der „Natronzellstoff“ bzw. „Sulfitzellstoff“ als Rohmaterial für eine Reihe weiterer Industrien, vor allem für die Papierfabrikation, neuerdings auch als Ersatz von Baumwolle für die Sprengstoffindustrie und sogar für Gewebe erzeugt.

Die Struktur des Zellstoffmoleküls ist jedenfalls ziemlich verwickelt; die Formel  $C_6H_{10}O_5$  gibt nur das Zusammensetzungsverhältnis an, die wirkliche Molekulargröße  $(C_6H_{10}O_5)_x$  ist noch nicht festgestellt. Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt sich Zellulose in Dextrin, schließlich in Zucker  $C_6H_{12}O_6$  unter Wasseraufnahme. Dieser Vorgang, der im großen zur Alkoholerzeugung aus Holzabfällen ausgenutzt wird, stellt offenbar die Hydrolyse einer ätherartigen Verbindung der einfacheren Zuckermolekeln vor. Daß aber die Zellulose selbst auch noch alkoholische Hydroxylgruppen enthält, geht aus ihrer Fähigkeit zur Bildung von Estern hervor. Wir müssen bei diesen wegen ihrer hervorragenden technischen Bedeutung etwas verweilen.

Am längsten bekannt ist die Esterbildung der Zellulose mit der Salpetersäure, die erfolgt, wenn man in ein Gemisch von hochkonzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure (vgl. S. 54) Baumwolle u. dgl. eintaucht. Je nach der Dauer der Einwirkung, der Konzentration der Säuren und der Temperatur erhält man dabei verschiedene, äußerlich der unveränderten Zellulose gleichende, durch ihre Explosionsfähigkeit aber den Salpetersäuregehalt verratende Produkte. Die höher „nitrierten“ bilden die **Schießbaumwolle** (5 bis 6  $HNO_3$  mit 2  $C_6H_{10}O_5$ ), niedriger nitrierte die sog. **Kollodiumwolle**. Die letztere ist in einem Gemisch von Alkohol und Äther zu einer dicklichen Flüssigkeit löslich, die als Kollodium bekannt ist und als Wundverschluss dient, da sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das gelöste Zellulosenitrat in Form eines elastischen, glänzenden Häutchens hinterläßt. In der Sprengstoffindustrie wird die Schießwolle nur als eigentlicher Sprengstoff, nicht als Geschosstreibmittel gebraucht, da sie für letzteren Zweck zu rasch (brisant) explodiert. Aus Kollodiumwolle dagegen wird mit Hilfe von Aceton eine teigartige Masse erhalten, die in Plättchen zerschnitten das „rauchlose Schießpulver“ bildet. Gemische von Schießwolle und Nitroglyzerin (s. S. 54) heißen Spreng-

gelatine. — Durch Zusammenkneten von Kollodiumwolle und Kampfer erhält man das bekannte **Zelluloid**, eine hornähnliche Masse, die leicht zu allerlei Gegenständen verarbeitet werden kann. Wegen seiner Feuergefährlichkeit gibt das Zelluloid allerdings vielfach Anlaß zu Unglücksfällen. Für die deutsche Munitionserzeugung im Weltkrieg war es von hervorragender Wichtigkeit, daß die bisher nur aus dem Auslande zu beziehende Baumwolle für die Zwecke der Schießwollfabrikation auch durch einheimischen Holzzellstoff ersetzt werden konnte.

Der schöne Seidenglanz eines Kollodiumhäutchens legt den Gedanken nahe, die zähflüssige Lösung der Kollodiumwolle zur Erzeugung eines Fadens zu benutzen, der dem natürlichen Seidenfaden möglichst gleicht. Nach mancherlei Vorversuchen glückte zuerst dem Franzosen Graf de Charbonnet 1885 die Erzeugung eines solchen künstlichen Seidenfadens in brauchbarer Gestalt, indem er Kollodiumlösung durch sehr enge Röhren hindurchpreßte und den austretenden feinen Strahl sogleich in eine Flüssigkeit treten ließ, worin er gerinnt. Der erhaltene, schön seidenglänzende Faden kann versponnen werden, doch muß, da man natürlich solche feuergefährliche Stoffe nicht tragen kann, zuerst noch dafür gesorgt werden, daß die Salpetersäure wieder entfernt wird. Dies auszuführen, ohne daß Glanz und Festigkeit allzusehr leiden, gelang in der Folgezeit ebenfalls, und so entstand bald eine neue **Kunstseideindustrie**, die sich in kurzem zu einer sehr beträchtlichen Höhe entwickelt hat. Neben dem angeedeuteten ursprünglichen „Nitroverfahren“ lernte man bald noch andere Möglichkeiten kennen, die Zellulose in die gewünschte Form seidenglänzender Fäden zu bringen, einerseits indem man Zellulose selbst in einer Flüssigkeit löst, andererseits indem man andere Ester der Zellulose, z. B. den Essigsäureester, heranzieht, die ebenso in bestimmten Flüssigkeiten löslich sind. Die gesamte Kunstseideproduktion in Deutschland wurde im Jahre 1912 schon auf 25 Millionen Mark geschätzt und dürfte seither noch beträchtlich zugenommen haben, namentlich seitdem im Kriege sich so die Aussicht eröffnete, unsere Kleidung zur Not statt aus amerikanischer Baumwolle oder australischer Wolle aus einheimischem — Holz herzustellen. — Es mag ausdrücklich bemerkt sein, daß Kunstseide mit der natürlichen Seide chemisch gar nichts zu tun hat. Letztere ist ein tierischer, eiweißähnlicher, Stickstoff enthaltender Stoff. Man erkennt deshalb echte Seide sofort an dem beim Anfeuchten sich entwickelnden unangenehmen Geruch nach verbrannten Haaren, während angefeuchtete Kunstseide wie angebranntes Papier oder Leinen riecht.

Das zweite wichtige Kohlehydrat, das im Pflanzenkörper in sehr großen Mengen vorkommt, ist die **Stärke**, der Zusammensetzung nach ebenfalls ( $C_6H_{10}O_5$ ) und wohl ebenso wie die Zellulose als ätherartiges Anhydrid einfacherer (Zucker-)Molekeln aufzufassen, da sie durch Kochen mit verdünnten Säuren (Hydrolyse) sich ebenfalls in Zucker verwandelt. Als Zwischenprodukt tritt dabei, wie auch beim Erhitzen der Stärke das Dextrin (Stärkegummi, Röstgummi) auf, das ebendieselbe Zusammensetzung hat und bekanntlich als Klebmittel gebraucht wird. In den Pflanzen bildet sich die Stärke als erstes leicht nachweisbares Produkt der Assimilation zunächst in den Blättern. Von hier wird sie jedoch wieder fortgeschafft, um an bestimmten Stellen, wie z. B. in den Früchten, Wurzelknollen u. dgl. als Reservestoff aufgespeichert zu werden. Damit dieser Transport ausgeführt werden kann, muß sie vorher in den Blättern in löslichen Zucker verwandelt werden und dann an Ort und Stelle wieder in Stärke zurückverwandelt werden.

Wie bringen die Pflanzen diese Umwandlung zustande? Die Beantwortung dieser Frage führt uns zu einer für die Chemie des Lebens fundamental wichtigen Erkenntnis: die Pflanzen enthalten gewisse Stoffe, welche in diesen wie auch anderen Fällen die betr. chemische Reaktion, hier eine Hydrolyse bzw. ihr Gegenteil, als Katalysatoren befördern. Man nennt diese Stoffe **Enzyme** (von *en* = in, *zyme* = Zelle), auch wohl **Fermente** (*fervere* = gären, s. d. F.). Der erste genauer bekannt gewordene unter ihnen ist eben das Enzym, das die Stärke der Früchte in Zucker verwandelt, die sog. **Diastase** (*diastasis* = Verwandlung), die man aus keimenden Gerstenkörnern herausziehen kann, ein geschmackloses gelblich-weißes Pulver, dessen Lösung Stärkekleister bei mäßiger Wärme in kurzer Zeit verzuckert. Es ist nun wohl ohne weiteres verständlich, daß auch das „Maischen“ (s. S. 43) auf der Einwirkung der Diastase beruht, die man z. B. den zu vermaisenden Kartoffeln in Gestalt von Malzauszug hinzusetzt (Malz ist Gerste, die durch die beim Keimen frei werdende Diastase ihre eigene Stärke bereits in Zucker verwandelt hat, deren weitere Entwicklung jedoch durch Rösten abgeschnitten ist). — Aber noch mehr: es hat sich herausgestellt, daß auch der Gärungsvorgang selber, d. h. die Zuckerspaltung, ferner aber auch höchstwahrscheinlich die Assimilation, ja schließlich wohl die meisten lebenswichtigen Reaktionen im Organismus überhaupt durch Enzyme als Katalysatoren bedingt und reguliert werden, und daß so eine alte Streitfrage der Naturphilosophie eine überraschende Lösung findet, die



Frage nämlich, ob Vorgänge wie die genannten (Gärung, Assimilation, u. a.) „rein chemisch“ zu verstehen oder nur als Ausflüsse einer besonderen „Lebenskraft“ oder wie man ein etwaiges überphysikalisches Lebensprinzip sonst nennen mag, zu erklären seien. Die Antwort auf diese Doktorfrage lautet nämlich, daß in gewisser Hinsicht beides richtig ist. Seitdem Buchner 1896 aus Hefepilzen die *Zymase* (zymān = gären), das Enzym der Gärung, gewann, steht es fest, daß dieser zweifelsohne tote Stoff die Zerlegung des Zuckers bewirken kann; das ist also sicherlich ein „rein chemischer“ Vorgang. Allein es ist uns nun bisher wenigstens unmöglich, diesen Stoff anderswoher als aus den lebenden Hefezellen zu erhalten. So lange also, als nicht seine Synthese geglückt ist, bleibt es gültig, daß „ohne Leben keine Gärung“ erfolgt. Da man nun bisher von den Enzymen selbst sehr wenig weiß, so ist die Aussicht auf künstliche Erzeugung derselben einstweilen recht gering, doch darf uns das natürlich nicht veranlassen, ihre Synthese überhaupt für unmöglich zu erklären. Die Zukunft wird das ausweisen. Auf die philosophisch bedeutsamen Folgerungen dieses Sachverhalts können wir hier nicht eingehen. Es liegen jedenfalls auf diesem chemisch-biologisch-philosophischem Grenzgebiet noch sehr viel ungelöste Probleme vor.

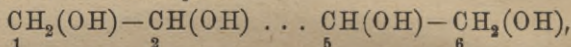
Auf lichterem Boden befinden wir uns, wenn wir nun die Kohlehydrate von bekannter Konstitution, die **Zuckerarten**, noch kurz betrachten. Der Forscher, dessen Arbeiten die Aufhellung dieses Gebietes zu verdanken ist, ist Emil Fischer in Berlin. Er hat nicht nur die Struktur der bekannten Zuckerarten zum größten Teil festgestellt, sondern auch ihre Synthesen zum erstenmal bewerkstelligt und die vieler neuer, in der Natur bisher nicht bekannter Stoffe dazu. Das ganze Gebiet ist dadurch so umfangreich geworden, daß es bereits eine Wissenschaft in der Wissenschaft zu heißen verdient. Im großen und ganzen sind zu unterscheiden: die einfachen und die zusammengesetzten Zucker. Letztere sind ätherartige Verbindungen der ersteren, d. h. sie entstehen aus zwei oder mehr Molekeln einfacher Zucker in ähnlicher Weise, wie Äther  $C_2H_5-O-C_2H_5$  aus zwei Molekeln Alkohol  $C_2H_5 \cdot OH$  durch Wasserabspaltung. Man nennt sie danach Di-Tri-... Poly-Saccharide (saccharum = Zucker), zu ihnen gehören jedenfalls auch Stärke, Dextrin und Gummi, vermutlich auch Zellulose.

Die einfachen Zucker enthalten in der Regel 6 C-Atome in der Molekel. Für uns kommen zunächst in Betracht die beiden wichtigsten: **Traubenzucker** und **Fruchtzucker**  $C_6H_{12}O_6$  und von den Disacchariden

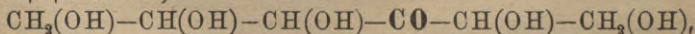
der **Rohr- oder Rübenzucker**  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , der ein Anhydrid jener beiden ist und durch Kochen mit verdünnten Säuren (Hydrolyse) demnach in Trauben- und Fruchtzucker zerfällt. — Traubenzucker und Fruchtzucker kommen im Saft fast aller süßen Früchte vor, ferner im Honig u. a. m. Der erstere kristallisiert leicht aus, daher das Festwerden des Honigs. Der andere dagegen, der in Fruchtsäften vorwiegt, läßt sich nur sehr schwer zum Kristallisieren bringen, da er Wasser aus der Luft anzieht und immer wieder von selber zerfließt. Daher bleiben diese Säfte in der Regel von selbst flüssig.

Um die Struktur dieser Stoffe, sowie der zahlreichen Isomeren und der aus ihnen abgeleiteten Di- und Tri-Saccharide usw. zu verstehen, betrachten wir zunächst den 6-wertigen Alkohol

**Mannit oder Mannazucker**

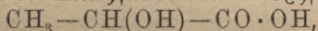


den süß schmeckenden Hauptbestandteil des bekannten „Manna“, das aus dem an der Luft erhärteten Saft einer Anzahl von Pflanzenarten besteht, die in heißen Gegenden wachsen. Seine Formel  $C_6H_{14}O_6$  unterscheidet sich von der des Traubenzuckers und Fruchtzuckers um 2 H. Dies legt die Vermutung nahe, daß die letzteren ein Aldehyd oder Keton hiervon sein könnten. In der Tat ist es so, und zwar ist Traubenzucker ein Aldehyd  $CH_2(OH) - CH(OH) - \dots - CH(OH) - CHO$ , Fruchtzucker dagegen ein Keton:  $CH_2(OH) - CH(OH) - \dots - CO - CH_2(OH)$ , wie E. Fischer bewiesen hat. Rohr- und Rübenzucker ist ein ätherartiges Anhydrid dieser beiden Stoffe. Bis so weit sieht die Sache nun ja verhältnismäßig noch einfach aus. Eine neue Schwierigkeit aber kommt hinzu, wenn wir jetzt versuchen, uns die Isomeren der anderen Zucker mit den genannten klarzumachen. Wir erwähnten oben (S. 49) einen synthetisch aus Formylaldehyd hergestellten Zucker, die später sog. **Akrose**. Dieser ist gleichfalls ein Ketonzucker und somit dem Fruchtzucker am nächsten verwandt. Tatsächlich ergeben nun alle Versuche für die Akrose genau dieselbe Konstitutionsformel wie für den Fruchtzucker. Man könnte ja vermuten, Akrose sei vielleicht

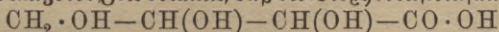


unterscheide sich also vom Fruchtzucker durch die Stellung der CO-Gruppe. Aber erstens ergeben die Versuche, daß die CO-Gruppe gerade wie beim Fruchtzucker an der zweiten Stelle steht, und zweitens würde uns diese Erklärung trotz alledem nicht viel nutzen, da es außer der Akrose

noch eine ganze Reihe anderer Isomere gibt, die nun immer noch nicht erklärt wären. Ähnlich liegt die Sache hinsichtlich des Traubenzuckers im Vergleich mit einer ganzen Reihe anderer Aldehydzucker, unter denen der wichtigste die Galaktose ist, ein Zucker  $C_6H_{12}O_6$ , der neben Traubenzucker bei der Hydrolyse des Milchzuckers entsteht. (Letzterer ist demnach ein ähnliches Anhydrid von Traubenzucker und Galaktose, wie Rohrzucker von Traubenzucker und Fruchtzucker.) Hier versagt nun die Erklärung einer anderen Stellung der Gruppen völlig. Die Gruppe CHO kann nur am Ende stehen, also gibt es auch nur einen Stoff  $CH_2(OH)-CH(OH) \dots CH(OH)-CHO$  nach der Theorie. Daß wir es bei den Isomeren nicht etwa mit verzweigten Ketten zu tun haben, läßt sich dadurch beweisen, daß man sie sämtlich in das normale Hexan bzw. Derivate desselben verwandeln kann. Es ist also die Frage: Wie werden wir mit dieser Schwierigkeit fertig, daß es mehr Isomere gibt als nach der Theorie zu erwarten sind? Um die Antwort zu verstehen, müssen wir etwas weiter ausholen und noch ein paar andere Stoffe hier heranziehen, bei denen eine ähnliche Erscheinung beobachtet worden ist. Wir erwähnten oben die Milchsäure oder  $\alpha$ -Dihydropropionsäure



die bei der sog. Milchsäuregärung aus verschiedenen Zuckerarten, speziell auch aus dem Milchzucker sich bildet. Außer dieser Gärungsmilchsäure kennt man eine Säure derselben Konstitutionsformel<sup>1)</sup>, die sich in der Fleischflüssigkeit findet und danach den Namen „Fleischmilchsäure“ führt. Ferner ist seit längerer Zeit bekannt, daß die Dihydrobernsteinsäure (S. 55)



oder Weinsäure in mehreren verschiedenen Modifikationen vorkommt, die sich zwar chemisch sehr wenig, aber in ihren physikalischen Eigenschaften sehr deutlich unterscheiden. Das gleiche gilt auch von den meisten anderen derartigen Isomeriefällen.

Den Ausgangspunkt für die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinungen, die wir Le Bel und van't Hoff verdanken (1874), bildet einer der hervorstechendsten physikalischen Unterschiede dieser Verbindungen. Es zeigt sich nämlich, daß man stets unter den Isomeren zwei Stoffe hat, die sich hinsichtlich ihrer Kristallform wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen das an den Kristallen der sog.

1) Nicht etwa  $CH_2(OH)-CH_2-CO \cdot OH$ , d. h.  $\beta$ -Dihydropropionsäure, diese ist ebenfalls bekannt. Zu ihr existiert aber kein ähnliches Isomeres, wie zur Gärungsmilchsäure.

Rechts- und Links-Weinsäure. Die beiden Formen verhalten sich offenbar so, wie ein rechter und linker Handschuh. Sie sind zueinander symmetrisch (spiegelbildlich gleich), jede für sich allein ist aber unsymmetrisch gebaut, d. h.

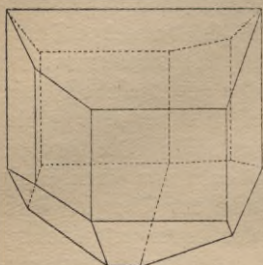


Abb. 4.

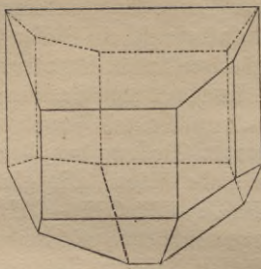


Abb. 5.

es ist unmöglich, den Kristall durch einen Schnitt in zwei zueinander spiegelbildlich gleiche Hälften zu

teilen, wie man das bei einem symmetrisch gebauten Körper (z. B. einem Würfel, dem menschlichen Körper u. a.) ausführen kann.

Diese „Asymmetrie“ zeigt der betreffende Stoff nun überdies in gewissen anderen (optischen) Eigenschaften, auf die wir hier, weil wir dann zu weit ausholen müßten, nicht ausführlich eingehen können. Das Licht besteht nach der Lehre der modernen Physik bekanntlich in wellenartigen Schwingungen. Bei einem gewöhnlichen Lichtstrahl erfolgen diese Schwingungen in allen möglichen auf der Fortpflanzungsrichtung, d. h. auf dem Strahl senkrechten Richtungen (Abb. 6). Man kann aber durch besondere Vorrichtungen Lichtstrahlen erzeugen, in denen die Schwingungen nur in einer bestimmten Ebene erfolgen, die man durch die Strahlrichtung gelegt hat (Abb. 7). Solches Licht heißt polarisiert und die betreffende Ebene die Polarisationsebene. Geht nun ein solcher polarisierter Lichtstrahl z. B. durch eine Lösung der gewöhnlichen (Rechts-)Weinsäure, so erweist er sich nachher zwar auch noch als polarisiert, aber seine Polarisationsebene ist um einen gewissen Betrag gedreht, der von der Konzentration der Lösung und der Dicke der durchstrahlten Schicht abhängt. Eine genau gleiche, aber entgegengesetzte Drehung erleidet das Licht beim Durchgang durch Links-Weinsäure. Je nach dem Sinne dieser Drehung bezeichnet man eben die beiden Formen als Rechts- oder Linksform (meist  $d$ - und  $l$ -, von dexter = rechts, laevus = links; Rechtsdrehung heißt: im Sinne des Uhrzeigers, wenn das Licht auf den Beschauer zukommt). Alle Stoffe, welche die hier besprochene Wirkung zeigen, nennt man **optisch aktiv**.

Die in Rede stehenden isomeren Stoffe nun existieren stets mindestens

in drei, oft auch in noch mehr Modifikationen, die sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegenüber dem polarisierten Licht unterscheiden. Zwei darunter sind stets entgegengesetzt und gleich stark aktiv, eine stets inaktiv.

Am einfachsten liegt der Fall bei der Milchsäure. Die Gärungsmilchsäure ist inaktiv, die Fleischmilchsäure ist rechtsdrehend, neuerdings hat man auch das Gegenstück dazu, die l-Milchsäure hergestellt. Die Kristalle der Salze der letzteren beiden Säuren sind Gegenformen.

Mischt man gleiche Teile d- und l-Säure, so ergibt sich die

Gärungsmilchsäure, deren Salze nun eine andere Kristallform, und zwar eine symmetrische haben. Umgekehrt läßt sich durch Einwirkung gewisser Pilze, die merkwürdigerweise zwischen den beiden Gegenstücken unterscheiden, eine Trennung herbeiführen, indem der eine Stoff eher zerstört wird als der andere.

Ein wenig anders liegt die Sache bei der Weinsäure. Mischt man gleiche Teile d- und l-Weinsäure, so erhält man die optisch inaktive Traubensäure, deren Salze ebenso wie die freie Säure wieder in einer ganz anderen Kristallform kristallisieren als die aktiven Säuren und ihre Salze. Außer diesen drei Modifikationen gibt es nun aber noch eine vierte, die sog. inaktive Weinsäure, die mit der Traubensäure nicht identisch ist, obwohl sie wie diese inaktiv ist. Wie erklären wir nun diese Erschei-

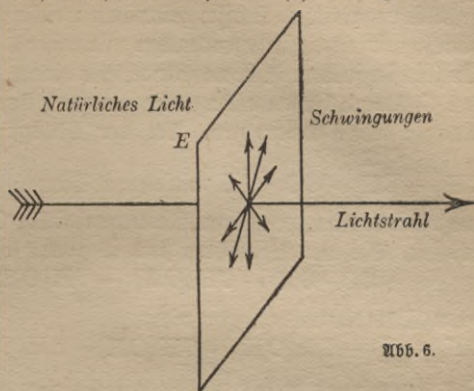


Abb. 6.

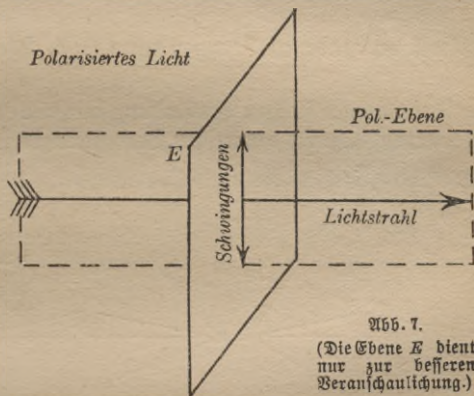


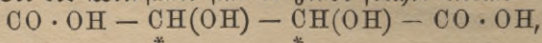
Abb. 7.

(Die Ebene E dient nur zur besseren Veranschaulichung.)

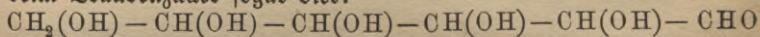
nungen, sowie die noch komplizierteren Verhältnisse bei den isomeren Zuckerarten? De Bel und van't Hoff geben folgende Antwort:

Alle organischen Stoffe, bei welchen diese Erscheinungen bislang beobachtet worden sind, enthalten mindestens ein sog. **asymmetrisches Kohlenstoffatom**, d. h. an mindestens einem der in ihnen vorkommenden C-Atome stehen vier voneinander verschiedene einwertige Atome oder Gruppen. Bei der Milchsäure ist dies das mittlere

$\text{CH}_3 - \overset{\text{OH}}{\underset{*}{\text{C}}} - \text{CO} \cdot \text{OH}$  mit einem Sternchen bezeichnete, dasselbe ist mit den vier Gruppen (bzw. Elementen)  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$  und  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  verbunden. Bei der Weinsäure sind es zwei solcher Atome



beim Traubenzucker sogar vier:



Der Einfachheit halber wollen wir die vier mit einem asymmetrischen

C-Atom verbundenen Gruppen mit a, b, c, d bezeichnen; so ist  $\text{d} - \overset{\text{a}}{\underset{\text{c}}{\text{C}}} - \text{b}$

der Typus einer solchen Verbindung mit einem solchen Atom. Um nun zu erklären, daß alle derartigen Verbindungen stets in zwei Gegenformen

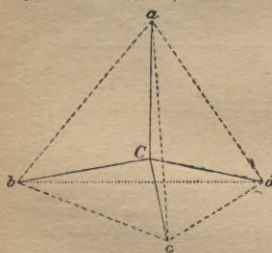


Abb. 8.

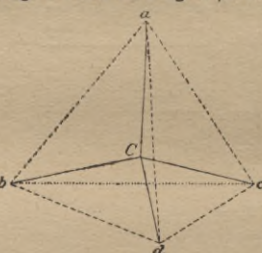


Abb. 9.

vorkommen, denken sich die genannten Forscher, daß die vier Valenzen des C-Atoms sich nach vier verschiedenen Richtungen im Raume gleichmäßig um das C herum verteilen. Um sich das

anschaulich zu machen, denke man sich das C-Atom im Mittelpunkt eines regelmäßigen Tetraeders (in Abb. 8 u. 9 sind dessen Kanten punktiert) und von diesem Punkte die Verbindungslinien nach den vier Ecken gezogen. Diese stellen dann die Valenzstriche vor (in den Abb. ausgezogen). Schreibt man nun an die Ecken die vier Gruppen a, b, c, d, so sieht man, daß dies auf zweierlei Weise möglich ist, wie die Abbildungen veranschaulichen.

Es leuchtet ein, daß diese beiden Anordnungen sich wie Bild und

Spiegelbild verhalten, aber nicht kongruent sind. Wenn demnach durch die Einwirkung der einen Anordnung auf das polarisierte Licht eine Rechtsdrehung eintritt, so muß die entgegengesetzte Anordnung den entgegengesetzten Erfolg haben. Dieser Fall liegt bei der Milchsäure vor. Die inaktive oder Gärungsmilchsäure ist dann einfach als ein Gemisch von gleichviel  $d$ - und  $l$ -Säuremolekeln zu betrachten, deren Wirkungen auf das Licht sich gegenseitig aufheben.

Anders liegt die Sache bei der Weinsäure, welche zwei asymmetrische C-Atome enthält, im übrigen aber aus zwei gleichen Hälften  $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CH}(\text{OH}) -$  besteht. Betrachten wir zunächst eine Hälfte,

so kann diese rechts- oder linksdrehend sein. Sind nun zwei rechtsdrehende Hälften verbunden, so haben wir eine erst recht in diesem Sinne wirkende Säure, die  $d$ -Säure; entsprechend besteht die  $l$ -Säure aus zwei linksdrehenden Hälften. Ist aber eine Hälfte rechts-, die andere linksdrehend, so heben sich die Wirkungen auf, wir haben die inaktive Weinsäure ( $i$ -). Mischt man endlich gleichviel  $d$ - und  $l$ -Säure, so heben sich die Wirkungen ebenfalls auf, und wir haben den Fall der Traubensäure ( $d + l$ -Säure).

Die ganze Erscheinung heißt **Stereoisomerie** oder **Raumisomerie**. Man erkennt sofort, daß bei den Zuckerarten eine große Zahl verschiedener Isomeren dieser Art möglich ist. Wir wollen sie nicht alle aufzählen, die Untersuchung und genaue Ermittlung aller dieser Verhältnisse ist eins der Hauptverdienste E. Fischers, welcher fast sämtliche in Betracht kommenden Stoffe, soweit sie nicht schon in der Natur vorkommen, synthetisch hergestellt hat. Wir fügen hier nur hinzu, daß Traubenzucker rechts dreht, Fruchtzucker links, das Anhydrid Rohrzucker dreht rechts. Mit Hilfe des Polarisationsapparates läßt sich daher nicht nur der Zuckergehalt von Lösungen leicht und einfach bestimmen, sondern auch die Hydrolyse des Rohrzuckers, die vor der Vergärung ihn enthaltender Getränke eintreten muß, quantitativ verfolgen.

Wir wenden uns nun wieder zu einfacheren Stoffen, und zwar wollen wir nunmehr solche ins Auge fassen, die neben C, O und H auch Stickstoff enthalten. Die wichtigsten darunter sind diejenigen, welche die einwertige Gruppe  $\text{NH}_2$  (d. i. Ammoniak minus 1 H), die sog. Amidgruppe enthalten. Man nennt sie danach

### 7. Amidverbindungen.

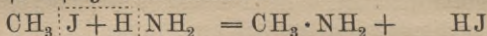
Da die Amidgruppe als Rest des Ammoniaks den basischen Charakter desselben beibehält, so sind die in Rede stehenden Stoffe entweder

selbst basisch, oder aber es hält sich, falls die Amidgruppe mit säurebildenden Gruppen, wie CO oder CO · OH zusammentrifft, der basische und der saure Charakter mehr oder weniger das Gleichgewicht, und es entstehen so Stoffe, die an sich neutral sind, jedoch sowohl in der einen wie in der anderen Weise reagieren können und gerade dadurch zu den reaktionsfähigsten aller organischen Stoffe überhaupt gehören.

Wir betrachten zunächst die sog.

a) **Alkoholischen Amine**, Verbindungen, deren einfachster Typus durch das **Methylamin**  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$  dargestellt wird, und die man sich meist nicht aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (hier  $\text{CH}_4$ ) durch Ersatz von H, sondern aus den zugehörigen Alkoholen (hier  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ ) durch Ersatz von OH gegen  $\text{NH}_2$  entstanden denkt — weil sie nämlich aus diesen tatsächlich leicht auf folgende Weise erhalten werden können:

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure HJ auf den Alkohol  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  entsteht der Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ . Erwärmt man diesen mit Ammoniak  $\text{NH}_3$ , so erfolgt eine Reaktion:



Jodmethyl + Ammoniak = Methylamin + Jodwasserstoff

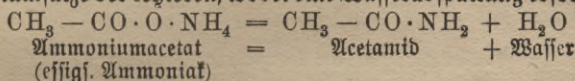
Das gleiche gilt für Äthylalkohol, Propylalkohol usw., ebenso auch für mehrwertige Alkohole.

Man kann das Methylamin jedoch auch als Ammoniak auffassen, worin 1 H durch  $\text{CH}_3$  ersetzt ist. Auf eine ähnliche Weise, wie soeben angegeben, läßt sich dieser Ersatz nun aber auch mehrfach ausführen, und man erhält so Dimethylamin  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , Trimethylamin  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , ja schließlich sogar Substitutionsprodukte des hypothetischen (s. S. 21) Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ , wie z. B. das Tetramethylammoniumhydroxyd  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{OH}$ . Ebenso auch gemischte Amine, wie z. B. Methyläthylpropylamin usw. Die meisten dieser Stoffe sind farblose, stark und meist unangenehm fischartig riechende Flüssigkeiten. (Nach Trimethylamin riecht z. B. die Häringlake und die Weißdornblüte.) Auch sind sie vielfach giftig, viele, so z. B. das eben erwähnte Tetramethylammoniumhydroxyd, sogar sehr starke Gifte. Hierhin gehören auch die berüchtigten **Leichengifte** (Fleischgift, Wurstgift usw.), die durch Zersetzung tierischer Eiweißsubstanzen entstehen. Es gibt jedoch auch eine ganze Reihe bekannter ganz unschädlicher oder sogar sehr nützlicher Stoffe darunter. So ist das als Bestandteil der Nervensubstanz zu einer gewissen Popularität gelangte **Leцитин** (von Iekithos = Eigelb, worin es ebenfalls enthalten ist) eine verwickeltere Verbindung von Glycerin,



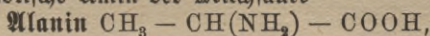
Stearinsäure, Palmitinsäure, Phosphorsäure und einer hierhin gehörigen Base **Cholin**, die ihren Namen als Bestandteil der Gallenflüssigkeit (cholō = Galle) erhalten hat. Auf weitere Einzelheiten können wir verzichten und betrachten jetzt

b) die **Säureamide**, als deren Typus wir das sogenannte **Acetamid**  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH}_2$  voranstellen, d. i. Essigsäure  $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , worin das OH durch  $\text{NH}_2$  ersetzt ist. Man erhält diese Verbindung, wie auch die analogen Amide anderer Säuren, durch starkes Erhitzen der Ammoniumsalze der letzteren, wobei eine Wasserabspaltung erfolgt, z. B.:



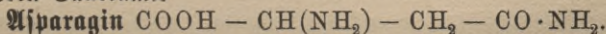
Umgekehrt geht auch Acetamid durch Wasseraufnahme in das Salz über. Am wichtigsten von allen sind nun aber diejenigen Amidverbindungen, in denen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe sich zusammen mit der  $\text{COOH}$ -Gruppe findet, die

c) **Amidosäuren**, als deren Typus wir die **Amidoessigsäure** oder das **Glykokoll**  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$  betrachten können. Wir denken es uns aus der zugehörigen „Alkoholsäure“, der **Glykolsäure**  $\text{CH}_2(\text{OH}) - \text{CO} \cdot \text{OH}$  (s. S. 54) durch Ersatz von OH gegen  $\text{NH}_2$ , also durch Bildung eines „alkoholischenamins“, entstanden. Eben dahin gehört das alkoholische Amin der **Milchsäure**



das **Leucin**  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$  u. a. m., ferner als Derivate zweibasischer Säuren das alkoholische Amin der **Äpfelsäure**:

**Asparaginsäure**  $\text{CO} \cdot \text{OH} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$   
und deren Säureamid



Letzterer Stoff ist also zugleich Säure, alkoholisches Amin und Säureamid. Er findet sich in zahlreichen Pflanzenteilen, besonders den jungen Trieben von Erbsen, Bohnen, in jungen Blättern usw. Zuerst entdeckt wurde er im Spargel, daher sein Name. Schon dies häufige Vorkommen beweist, daß diese Verbindungen eine große Rolle bei der Assimilation des Stickstoffs spielen. Dies wird weiter erhärtet durch die Tatsache, daß auch Asparaginsäure, wie die anderen genannten Amidosäuren, bei der Spaltung der eiweißartigen Stoffe durch Säuren oder Basen entstehen. Am einfachsten und am besten bekannt unter ihnen ist das **Glyko-**

koll, das seinen Namen „Leimsüß“ (kolla = Leim) von seinem Geschmack und seiner Entstehung aus Leim beim Kochen mit Schwefelsäure führt. Leim gehört ebenfalls zu den Eiweißstoffen. — Da die Spaltung der Eiweißstoffe, die zweifellos eine Hydrolyse ist, auch im Darm der Tiere durch die Einwirkung der längs des Verdauungskanales abgesehenen, gewisse Enzyme enthaltenden Säfte erfolgt, so finden sich die Amidosäuren auch hier regelmäßig ein. Es liegt nach alledem die Vermutung nahe, daß ein genaueres Studium derselben Licht werfen kann auf ein bis vor kurzem noch völlig unaufgeklärtes Problem, nämlich das Problem der

### s. Konstitution der Eiweißkörper,

der wichtigsten aller organischen Verbindungen, der eigentlichen Lebens-träger, die man deshalb, weil sie in so zahllos wechselnden Formen auftreten, nach dem alten griechischen Meerergott Proteus, der sich in allerlei Gestalten verwandeln konnte, **Proteine** nennt. — In der Tat hat nun das Genie desselben Mannes, dem wir die Erforschung der anderen Hauptklasse unserer Nahrungsmittel, der Kohlehydrate, verdanken, vor noch nicht langer Zeit endlich den Weg gefunden, der voraussichtlich zur Lösung jener Frage führen wird. — Ausgehend vom Studium der Amidosäuren hat nämlich Emil Fischer in einer sechsjährigen Arbeit Methoden zur künstlichen Herstellung von Stoffen bekannter Konstitution erfunden, die in allen ihren Eigenschaften die denkbar größte Ähnlichkeit mit den Proteinen zeigen, welche die Natur liefert. Da andererseits diese Proteine sämtlich bei der Zerstörung ihrer komplizierten Molekeln durch chemische Einwirkungen im wesentlichen in Amidosäuren oder deren Abkömmlinge zerfallen, so unterliegt es kaum noch einem Zweifel, daß die natürlichen Proteine Gemische solcher Verbindungen sind, wie sie E. Fischer darzustellen gelehrt hat.

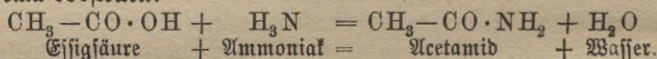
Um dieses Resultat zu verstehen, das wohl das glänzendste heißen darf unter allen, welche die organische Chemie zu verzeichnen hat, werfen wir zunächst einen kurzen Blick auf die natürlichen Proteine. Alle Proteine sind stickstoffhaltig, viele enthalten außerdem noch Schwefel und Phosphor.<sup>1)</sup> Sichere Formeln haben sich bislang nicht für sie ermitteln lassen, fest steht nur, daß ihre Molekeln von außerordentlicher Größe sind. Genauere Analysen zwecks Feststellung der Molekularformel

1) Wahrscheinlich hauptsächlich in Form von Schwefelsäure- und Phosphorsäureestern.

werden ebenso wie alle Klassifikationsversuche so lange aussichtslos sein, als es nicht gelingt, die von der Natur gelieferten Proteine in wirklich einheitliche, nicht mehr gemischte Substanzen zu trennen. Das letztere aber ist wiederum unmöglich, solange man nicht die einzelnen Substanzen genau kennt, um die es sich dabei handeln kann, denn sie sind sich in ihren meisten Eigenschaften so ähnlich, daß eine Trennung durch die gewöhnlichen Mittel der analytischen Chemie nicht glückt.

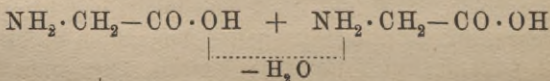
Man teilt seit alter Zeit die Proteine der Natur in mehrere größere Gruppen ein, und zwar je nach ihrer Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten und ihrer Fähigkeit, aus diesen Lösungen sich durch gewisse Operationen in unlöslichem Zustande abzuscheiden oder zu „gerinnen“ („koagulieren“). Am besten bekannt ist diese Veränderung an dem Hühnereiweiß, das bekanntlich aus der schleimigen Lösung beim Erhitzen in fester weißer Form ausfällt. Ähnlich dem Hühnereiweiß verhält sich eine ganze Reihe anderer Proteine sowohl aus dem Tierreich, wie aus dem Pflanzenreich. Man nennt diese Stoffe **Albumine**. Andere Proteine gerinnen nicht durch Erhitzen, wohl aber beim Zusatz von Säuren, so z. B. das **Kasein** der Milch, daher auch das Dickwerden derselben bei der Bildung der Milchsäure; wieder andere sind überhaupt unlöslich in Wasser, so der **Kleber** der Gerstenkörner und anderer Samen usw. — Sämtliche unlöslich gewordenen oder von vornherein unlöslichen Proteine können aber durch Behandlung mit gewissen Chemikalien, z. B. durch dauerndes Kochen mit schwacher Kalilauge, wieder gelöst werden. Es bilden sich dann Stoffe, die ebenfalls noch die Eigenschaften der Proteine in etwas abgeschwächter Form zeigen, und es ist ziemlich sicher, daß diese Stoffe Spaltungsprodukte der ursprünglichen Proteine sind. Es wird sich damit ähnlich verhalten, wie mit den Spaltungsprodukten der „Polysaccharide“ (s. S. 59), die ja auch immer noch die Zuckernatur an sich tragen, und es ist auch zweifellos, daß es sich bei dieser Spaltung wie bei jener um eine Hydrolyse handelt. Eine solche tritt nun insbesondere bei den Proteinen auch ein unter dem Einfluß der Enzyme, welche sich im Verdauungskanal der Tiere, z. B. aus der Magenwand, Bauchspeicheldrüse usw., absondern. Eben hierauf beruht es, daß wir die für den Aufbau unseres Körpers unentbehrlichen Proteine auch in unlöslicher (koagulierter) Form zu uns nehmen können; sie werden durch die Säfte, mit denen sie im Körper vermischt werden, wenigstens teilweise löslich, d. h. verdaulich gemacht. Es entstehen dann aus den ursprünglichen Proteinen die sog. **Albumosen** oder **Propeptone** und die

**Peptone**, wahrscheinlich sind die letzteren wieder Spaltungsprodukte der ersteren; diese werden dann im Darm wahrscheinlich noch weiter zerlegt, aufgesogen, vom Blute aufgenommen, darin in andere wieder kompliziertere Proteine zurückverwandelt und in den einzelnen Teilen des Körpers abgesetzt. Jede Tierart (ja vielleicht jedes Individuum) erzeugt so ihr eigenes „Arteinweiß“ (s. unten), dessen charakteristische Anteile schon im Blut nachweisbar sind. Daneben mögen auch vielen Tierarten gemeinsame Proteine im Blute enthalten sein. — Geht die Spaltung der Proteinmolekeln im Darm oder aber unter dem Einfluß chemischer Mittel, z. B. heißer Salzsäure, noch über die Peptone hinaus, so entstehen dann größtenteils Amidosäuren, wie schon zu Anfang erwähnt. Doch gelang es vor E. Fischer nicht, umgekehrt die Peptone wieder aus diesen aufzubauen. Um nun seine Forschungsergebnisse zu verstehen, halten wir uns zunächst an das einfachste Beispiel der Amidosäuren, das Glykokoll:  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) - \text{CO} \cdot \text{OH} =$  Amidoessigsäure. Es war oben S. 67 die Rede von Säureamiden, d. h. von Stoffen, die aus Säuren durch Ersatz von OH im Carboxyl ( $\text{CO} \cdot \text{OH}$ ) durch  $\text{NH}_2$  entstehen. Wir können uns dies als eine Wasserabspaltung nach folgendem Schema vorstellen:

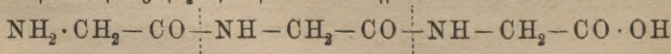


In der Tat entsteht ja das Acetamid, wie wir dort sagten, aus Essigsäure + Ammoniak, d. h. essigsäurem Ammonium  $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{ONH}_4$  durch trockene Destillation.

Wir denken uns nun in der obigen Formel statt der Essigsäure ihr Amidderivat, das Glykokoll, das ja auch als Abkömmling des Ammoniaks betrachtet werden kann (1 H durch  $-\text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$  ersetzt). So haben wir:



gibt  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , also eine Molekel, worin zwei Glykokollreste miteinander verschmolzen sind. Dieser Prozeß läßt sich freilich nur auf großen Umwegen ausführen; eben diese gefunden zu haben, ist eins der Hauptverdienste Fischers. Auf ganz demselben Wege gelingt es dann aber, diese Verkoppelung zweier Molekeln der Amidosäure fortzusetzen, also den Stoff



zu erzeugen, der, wie ersichtlich, nun drei Glykokollreste enthält uff. Auf dieselbe Weise lassen sich Reste verschiedener Amidosäuren, z. B. Glykokoll und Alanin aneinander koppeln (der Leser überlege sich die Formeln selber) und so eine Unzahl verschiedener Verbindungen synthetisch gewinnen, deren Bildungsweise ein völlig sicheres Urteil über ihre Konstitution gestattet. Man hat so schließlich bis zu 18 Molekeln Amidosäure aneinander koppeln können. Unter diesen Verbindungen zeigen nun bereits die aus drei ursprünglichen Amidosäuremolekeln aufgebauten einige charakteristische Eigenschaften der einfachsten Proteine. Erst recht ist dies der Fall bei den noch höhermolekularen, aus 5 bis 7 Molekeln Amidosäure entstandenen Verbindungen. Fischer hat deshalb diesen Stoffen den Namen **Polypeptide** (Di-, Tri-, Heptapeptide) beigelegt. Die Penta- bis Heptapeptide entsprechen in ihren chemischen Eigenschaften völlig den Peptonen und Albumosen, die also aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptsache Gemische derartiger Verbindungen sind. Es schäumen z. B. die Lösungen der künstlichen wie die der natürlichen Stoffe beim Schütteln, es ist auch gelungen, eine große Zahl von künstlichen Polypeptiden durch den Saft aus der Bauchspeicheldrüse von Tieren zu spalten, ganz so, wie das mit den natürlichen Peptonen und Albumosen uff. geschieht.

Die übertriebenen Vorstellungen, welche sich das Publikum vielfach von den wirtschaftlichen Folgen dieser Entdeckungen gemacht hat und immer wieder zu machen geneigt ist, sind freilich zum größten Teil Phantastiekonstruktionen. Gewiß wird es theoretisch möglich sein, „Eiweiß aus Steinkohlen“ zu erzeugen, aber es wird ein Gramm davon so viel kosten, wie sonst ein Zentner, vermutlich wird sich kein Millionär finden, der zum Wohl der Menschheit sein Geld in ein solches Unternehmen steckt. Viel aussichtsreicher erscheint dagegen der jüngst bekannt gewordene und teilweise schon in großem Maßstabe durchgeführte Versuch, Eiweißstoffe mit Hilfe niederster Lebewesen, nämlich der Hefepilze, in großen Mengen aus anorganischen Stickstoffverbindungen, wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und Kohlehydraten (Zucker) zu erzeugen. Wenn man auch diese letzteren für den Wachstumsvorgang der Hefe dabei opfern muß, so erhält man doch so in kurzer Zeit große Mengen eines hochwertigen Nahrungsmittels, das, wenn auch vorläufig nicht für Menschen, so doch als Kraftfuttermittel für Tiere in unserer Zeit großer Eiweißknappheit wohl eine Rolle spielen könnte. —

Eine weitere Frage ist, auf welchem Wege in der Natur nun diese

Stickstoffassimilation, d. i. die Proteinsynthese, erfolgt. Nach neueren Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß sie in den Kohlen säure assimilierenden Pflanzenteilen direkt neben der Kohlehydraterzeugung hergeht, indem aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  sogleich einfache Amidosäuren und aus diesen dann Eiweißstoffe gebildet werden. Man konnte z. B. zeigen, daß aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch den Einfluß elektrischer Entladungen Glykokoll auf dem Wege über Formamid  $\text{HCONH}_2$  und Oxaminsäure  $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2) - \text{CO} \cdot \text{OH}$  entsteht (Löb). Daß überdies bei dem Aufbau im Organismus bestimmte Enzyme eine entscheidende Rolle spielen, ist sicher.

Wir müssen hier nun noch mit ein paar Worten auf diese und einige andere merkwürdigen Stoffe zurückkommen, von deren Konstitution man im ganzen bisher noch fast nichts Sicheres weiß. Vielleicht stehen sie mit den Eiweißstoffen in näherer Verwandtschaft, vielleicht enthalten sie auch noch andere eigenartige Atomgruppierungen. Einigermassen klarge stellt ist heute die Konstitution des roten Blutfarbstoffes Hämoglobin und des Blattgrüns (s. S. 10). Willstätters rastlosen Forschungen ist es gelungen, diese Rätsel wenigstens im ganzen zu lösen. Es handelt sich bei ihnen um Abkömmlinge einer komplizierten, ringsförmige Atombindungen enthaltenden Substanz — keinesfalls also um proteinartige Stoffe. Beide Stoffe sind übrigens aber auch keineswegs „Enzyme“ im eigentlichen Sinne. Das sieht man schon daraus, daß Blattgrün im Licht in kohlen säurehaltigem Wasser noch keinerlei Zucker- oder gar Stärkebildung veranlaßt. Es muß vielmehr angenommen werden, daß zu diesem Vorgang noch ein besonderes in den betreffenden Zellen enthaltenes Enzym notwendig ist, das aber seinerseits wieder nicht ohne das „Komplement“ Blattgrün in Tätigkeit tritt. In ähnlicher Weise hat man auch in zahlreichen anderen Fällen eine solche Doppelwirkung als notwendig feststellen können. So zerlegt z. B. das Pepsin des Magensaftes die genossenen Eiweißstoffe nur mit Hilfe der gleichzeitig ausgeschiedenen Salzsäure als „Komplement“. Eine große Rolle spielen alle diese Dinge vor allem in der Theorie der überaus zahlreichen modernen Untersuchungen, die besonders durch Kochs, Ehrlichs, Behrings und Abderhaldens bahnbrechende Arbeiten auf dem Gebiete der sog. Immunitätserscheinungen angestellt worden sind. Alle jene Toxine und Antitoxine, Bakterioly sine und Agglutinine, Abwehrfermente usw., auf deren geheimnisvoller Wirkung die so glänzende Erfolge aufweisende moderne Behandlung vieler Krankheiten wie Diphtherie, Tetanus, Milzbrand, die empfindliche Diagnose mittels der sog. Blutreaktionen u. a. beruht, gehören in dies Kapitel.

Es leuchtet ein, welchen ungeheuren Wert eine Erforschung der Konstitution aller dieser Stoffe oder gar eine synthetische Herstellung haben würde. Hat doch schon jetzt, wo wir dieselben nur auf Grund sorgfältigen und umfassenden Probierens in einigen Fällen angenähert im Blutserum isolieren können, ohne von ihrem eigentlichen Wesen eine Ahnung zu haben, eine früher so gefürchtete Krankheit wie die Diphtherie ihren Schrecken fast ganz verloren. Welche Perspektiven würden sich erst eröffnen, wenn es gelänge, eine analoge Behandlung der Tuberkulose und des Krebses aufzufinden! Bei allen derartigen Forschungen befinden wir uns freilich schon in einem Gebiet, das zum Teil über die Grenze der Chemie hinausgeht. Hier müssen sich zum Erfolge die Zoologie, die Physiologie, die Bakteriologie und die Chemie die Hand reichen. Neben der Retorte spielt das Mikroskop dabei die Hauptrolle. Wer weiß, wie weit die Menschheit in 100 Jahren auf diesem Gebiete sein wird? Sicher ist nur eins: Schwerlich wird sich in der chemischen Fabrik jemals ein synthetisch hergestellter Eiweißkörper in ein lebendiges Protoplasma-Klumpchen verwandeln, und — den Tod wird kein synthetisch dargestelltes Enzym aus der Welt schaffen.

Mit diesem einerseits erfreulichen, andererseits resignierten Ausblick schließen wir die Betrachtung der Fettkörper und wenden uns zur zweiten Hauptgruppe der organischen Stoffe, den

## B. Verbindungen mit ringförmig geschlossenen Ketten

oder den aromatischen Verbindungen (s. oben). Von einer Besprechung der zahlreichen Reaktionen, durch welche ein Ringschluß herbeigeführt, d. h. eine Verbindung mit offener Kette in eine solche mit einem Ring verwandelt werden kann, müssen wir hier absehen, ebenso wie von den umgekehrten Ringspaltungsreaktionen. Erwähnt sei nur die Bildung von Benzol  $C_6H_6$  aus Acetylen  $C_2H_2$  beim Hindurchleiten des letzteren Gases durch glühende Röhren (Polymerisation). Praktisch ist das Ausgangsmaterial für fast alle wichtigen Verbindungen dieser Gruppe entweder die lebende Pflanze oder der Steinkohlenteer (bzw. Holzteer). Wenn man von der gelungenen Synthese eines Stoffes dieser Art redet, so ist deshalb meistens darunter nicht eine totale Synthese, sondern eine aus einfacheren Rohmaterialien, wie sie in großen Mengen etwa aus dem Teer gewonnen werden, zu verstehen. Doch ist zu bemerken, daß prinzipiell die meisten dieser Synthesen auch als totale angesehen

werden können, da die betreffenden Kohprodukte fast alle aus den Elementen aufgebaut werden können.

Die Verarbeitung des Steinkohlenteers beruht vornehmlich auf der Methode der fraktionierten Destillation (s. S. 38). Man trennt gewöhnlich das Destillat in vier Hauptportionen: Leichtöl, Mittelöl, Schweröl und Grünöl oder Anthracenöl. Es hinterbleibt in den Destilliergefäßen eine pechartige Masse, welche dem bekannten Erdpech oder Asphalt sehr ähnlich ist und wie dieses Verwendung findet. Jedes der Öle besteht aus einer großen Menge verschiedener Stoffe. Das wichtigste ist das Leichtöl, es enthält vor allem denjenigen Kohlenwasserstoff, den man als die Stammsubstanz der großen Mehrzahl aller aromatischen Verbindungen ansehen kann, das Benzol, sowie zahlreiche seiner Abkömmlinge, das Phenol, das Anilin, das Toluol, die wir sogleich näher kennen lernen werden.


Die höher siedenden Portionen liefern Naphthalin und zahlreiche seiner Derivate, ferner eine ganze Reihe komplizierterer Benzolderivate. Die letzten Portionen endlich liefern Phenantren, Anthracen u. a. m., Wir müssen es hier bei diesen Andeutungen genügen lassen.

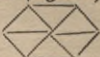
Als Grundlage für alle weitere Erkenntnis ist die Erforschung der Konstitution des Stammkohlenwasserstoffes

Benzol  $C_6H_6$  zu betrachten, deren Resultate sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen:


1. die sechs C-Atome sind ringförmig aneinander gebunden;
2. an jedes C-Atom ist ein H-Atom gebunden;
3. alle sechs H-Atome sind gleichwertig.

Demnach muß die Benzolmolekel zunächst sicher in folgender Weise zu schreiben sein:  $CH \left\langle \begin{array}{c} CH - CH \\ CH - CH \end{array} \right\rangle CH$ , die Frage aber ist nun: wo bleibt

die vierte Valenz jedes C-Atoms? Hierüber hat sich die Wissenschaft, seit 1865 Kekulé zum erstenmal diese Benzoltheorie veröffentlichte, die Köpfe zerbrochen, bislang ohne sicheres Ergebnis. Kekulé selbst schlug zur Unterbringung der vierten Wertigkeit das Schema  vor,

also abwechselnde doppelte und einfache Bindung. Dieses Schema erklärt in der Tat vielerlei, steht aber an einem Punkte mit der Erfahrung nicht in Einklang, wie wir sogleich sehen werden. Später schlug Claus eine „Diagonalformel“  vor, die aber nun wieder andere Schwierigkeiten hat. Man hat sich deshalb neuerdings geeinigt, diese Frage,



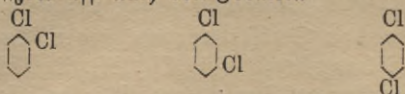
welche für das Studium der Derivate des Benzols von keiner allzu großen Bedeutung ist, vorläufig auf sich beruhen zu lassen und deshalb die vierte Valenz überhaupt nicht mitzuschreiben. Statt des ganzen Benzols schreibt man einfach ein Sechseck (meistens stehend ) und an dieses nur die für H eintretenden Substituenten heran. So bedeutet z. B.  $\text{Cl} \langle \text{Hexagon} \rangle \text{OH}$  ein Chloroxybenzol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})$ . Die Erkenntnis von der ringförmigen Struktur des Benzolkerns ist deshalb so außerordentlich wichtig, weil ohne diese ein Verständnis der zahllosen Derivate des Benzols unmöglich ist. Man kann geradezu sagen, daß erst Kekulé's geniale Idee die moderne chemische Industrie zur Verwertung des Steinkohlenteers ermöglicht hat, eine Industrie, die in Riesenunternehmungen, wie z. B. den „Höchster Farbwarenwerken“, der „Badischen Anilin- und Sodafabrik“ zu Ludwigshafen, den Bayerischen Farbenfabriken in Elberfeld-Leberkußen u. a. viele Tausende von Arbeitern beschäftigt und in erster Linie dazu beigetragen hat, daß Deutschland die höchstentwickelte chemische Industrie der Welt besitzt. (Die letztgenannte Fabrik z. B., die im Jahre 1875 119 Angestellte zählte, hatte im Jahre 1912 schon die Zahl 10 000 erreicht!)

Sehr originell ist, was Kekulé selber über den Ursprung seiner Idee berichtet: „Ich saß eines Abends auf einem Omnibus in London und sann darüber nach, wie es möglich sei, eine Formel  $\text{C}_6\text{H}_6$  in ein Strukturbild unterzubringen, welches die Eigenschaften des Benzols widerspiegelt. Da sah ich in einem Käfig eine Anzahl Affen, die sich haschten und festhielten und wieder losließen, und mit einem Male hatten sie einen Ring gebildet. Mit einer Hinterhand hielt sich jeder Affe an dem Käfig, die andere Hinterhand hielt mit beiden Vorderhänden der Nachbar, während der Schwanz lustig in der Luft schwenkte. Sechs solcher Affen hatten sich zum Kreise gefaßt, und blitzartig schoß es mir durch den Kopf: Das ist das Bild des Benzols!“ Ist es nicht wahr, so ist es doch gut erfunden! Jedenfalls haben diese sechs Affen in der Wissenschaft eine ähnliche Bedeutung, wie Newtons fallender Apfel und Watts Teekessel. — Das Wichtigste, was die gewonnene Benzolformel leistet, ist die Erklärung der Isomerieerscheinungen.

Es gibt nach ihr 1. nur ein Monochlor-, Monooxy-, ... Benzol, überhaupt immer nur ein Monoderivat, was die Erfahrung ausnahmslos bestätigt. Ladenburg hat zudem gezeigt, wie man nacheinander jedes einzelne der sechs H-Atome durch dasselbe Element, etwa Cl oder Br, er-

setzen kann und doch stets dasselbe Derivat  $C_6H_5 \cdot Cl$  oder  $C_6H_5 \cdot Br$  erhält.

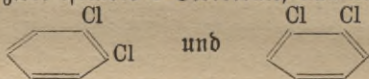
Es gibt 2. stets drei isomere Biderivate, also drei Dichlorbenzole, drei Chloroxybenzole uff. nach den Formeln



die man Ortho (o=), Meta (m=) und Para (p=) Dichlorbenzol oder mit Numerierung der C-Atome des Benzols 1,2 oder 1,3 oder 1,4 Dichlorbenzol nennt.

Es ist offenbar gleichgültig, ob die beiden Substituenten, wie hier, einander gleich oder ungleich, z. B. Cl und (OH) sind. Wiederum ist es Ladenburg, welcher den experimentellen Beweis erbracht hat, daß tatsächlich keine anderen als diese drei Arten von Biderivaten existieren.

Berwickelter wird die Sache bei drei und mehr Substituenten, denn jetzt ist noch zu berücksichtigen, ob diese gleich oder ungleich sind. Der Leser möge sich die möglichen Fälle, z. B. bei Chloroxyethylbenzol selber überlegen. Im Falle, daß drei gleiche Substituenten eintreten (z. B. Trioxybenzol), sind drei Isomere denkbar, nämlich die Stellungen 1, 2, 3 oder 1, 2, 4 oder 1, 3, 5. Auch in diesem Falle, ebenso in allen folgenden mit noch mehr Substituenten steht die Theorie vollständig im Einklang mit der Erfahrung. — Der schwache Punkt der Kekulé'schen Benzolformel mit den Doppelbindungen, von denen oben die Rede war, ist nur der, daß es nach ihr zwei isomere o-Biderivate, nämlich z. B.



geben müßte, ein Fall, der nie beobachtet worden ist. Dieser Schwierigkeit entgeht die Diagonalformel, die aber dafür anderen Verhältnissen, die uns hier nicht interessieren, weniger gut Rechnung trägt. — Doch genug der theoretischen Erörterungen, wir betrachten nun einige der wichtigsten Stoffe dieser Gruppe, zunächst das

### 1. Benzol und seine Homologen

selber, unter denen das Toluol = Methylbenzol  $C_6H_5 \cdot CH_3$  das wichtigste ist.

Das Benzol, sowie das Toluol, sein steter Begleiter im Leichtöl, sind dem aus Petroleum gewonnenen Benzin (s. S. 38) in mancher Hinsicht

sehr ähnlich. Sie sind leicht flüchtige, brennbare, wasserhelle Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. Mit dem Benzin haben sie ferner die Eigenschaft, Fette aufzulösen, gemein und werden deshalb in der Wollindustrie ebenfalls zum Entfetten der rohen Wolle angewandt. Man trennt sie durch fraktionierte Destillation — Siedepunkt  $C_6H_6$ :  $79^\circ$   $C_7H_8$ :  $110^\circ$ . Die höheren Homologen, d. h. die drei Dimethylbenzole (o, m, p) oder Xylole, und das diesen wieder isomere Äthylbenzol usw., interessieren uns hier nicht. Erwähnt sei nur noch das Cymol = p-Isopropyltoluol oder Isopropyl-p-Methylbenzol, wegen seiner nahen Beziehungen zu einer Reihe von Stoffen, welche die stark riechenden ätherischen Öle der Pflanzen zusammensetzen (s. S. 95). Das Cymol selber kommt im Öl des sog. Römisch-Kümmelsamens vor, der als Gewürz (Rumin) gebraucht wird. — Wichtiger als die Kohlenwasserstoffe selber sind ihre Dryderivate, die

## 2. Phenole,

unter denen das wichtigste das Phenol im engeren Sinne = Drybenzol ist, welches dieser ganzen Gruppe den Namen verschafft hat, ähnlich wie der Alkohol den entsprechenden Stoffen der Fettreihe. Das Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  wird gewöhnlich Karbolsäure, im Volke kurzweg Karbol genannt. Es ist zwar keine eigentliche Säure mangels einer  $CO \cdot OH$ -Gruppe, doch bildet es mit Kali- und Natronlauge Salze, z. B.  $C_6H_5 \cdot OK$ , die freilich schon durch Kohlensäure wieder zerlegt werden. Das Calciumsalz  $(C_6H_5 \cdot O)_2Ca$  kommt unter dem Namen „Karbolkalk“ als Desinfektionsmittel in den Handel, wie auch die wässerige Lösung des Phenols selber. Reines Phenol ist eine feste, aus weißen Kristallen bestehende Masse. Den Alkoholen ähnlich verhalten sich die Phenole in ihrer Eigenschaft, mit Säuren Ester, mit anderen Alkoholen oder miteinander Äther zu bilden. Die Gruppe  $C_6H_5$ , die man Phenyl nennt, entspricht in dieser Hinsicht durchaus den Gruppen  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  der einwertigen Alkohole (s. S. 44, 48).

Von den Homologen des Phenols sind erwähnenswert die drei Kreosole = Drytoluole, die sich alle drei wie das Phenol selber im Steinkohlenteer, in noch größeren Mengen aber im Holzteer finden und aus letzterem heutzutage in großen Mengen gewonnen werden. Man macht sie durch Zusatz von Olseife im Wasser löslich, die betreffenden Präparate werden unter dem Namen Kreolin und Dylol (lyo = löse) in den Handel gebracht und sind allgemein bekannt. Als Desinfektionsmittel hat das Dylol das Karbol fast ganz verdrängt, leider wird es heute auch fast ebensooft,

wie früher sein Vorgänger, als Gift von Verbrechern und Selbstmördern benutzt.

Von mehrwertigen Phenolen nennen wir zunächst das

**Hydrochinon** = *p*-Dioxybenzol, das einer der bekanntesten photographischen „Entwickler“ ist. Dem gleichen Zwecke dient das **Pyrogallol** oder die **Pyrogallussäure** = 1, 2, 3-Trioxybenzol. Die zur „Entwicklung“ dienenden Substanzen sind sämtlich starke Reduktionsmittel, d. h. haben sehr große Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden. Eine Lösung von Pyrogallol zieht in der That Sauerstoff aus der Luft an und färbt sich dadurch braun, indem allerlei kompliziert zusammengesetzte, noch wenig untersuchte Stoffe entstehen. Ebenso wirkt das Hydrochinon. Die beiden möglichen Isomeren des Hydrochinons sind das *m*-Dioxybenzol oder **Resorcin** und das *o*-Dioxybenzol oder **Brenzcatechin** (so genannt, weil es bei der trockenen Destillation von Katechuharz zuerst erhalten wurde, es findet sich u. a. auch im Buchenholzteer). Der Monomethyläther des letzteren  $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ O \cdot CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$  ist das aus Holzteer zu gewinnende **Guajakol**. Durch fraktionierte Destillation erhält man aus dem Teer zunächst das sog. **Kreosot**, eine ölige, braune Flüssigkeit von eigentümlich brenzligem Geruch. Der Hauptbestandteil dieses in großen Mengen hergestellten Stoffes ist das Guajakol. Sowohl das Rohprodukt wie das reine Guajakol und weitere Derivate desselben (**Sirolin**) wurden und werden als innerliche Heilmittel, vor allem gegen Lungenleiden, in der Medizin angewendet.

Wenden wir uns zu den technisch wichtigsten und wissenschaftlich interessantesten aller Derivate des Benzols, den

### 3. Nitro- und Amidoverbindungen.

Mischt man Benzol unter sorgfältiger Kühlung vorsichtig mit ganz konzentrierter Salpetersäure, so löst es sich darin unter starker Erwärmung auf. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich dann eine gelbe Flüssigkeit ab, die intensiv nach bitteren Mandeln riecht, das

**Nitrobenzol**  $C_6H_5NO_2$ . In ähnlicher Weise bilden fast alle aromatischen Verbindungen, nicht nur die Kohlenwasserstoffe selber, sondern auch die Phenole usw., Nitroabkömmlinge, indem ein- oder mehreremal (bis zu dreimal) eine Nitrogruppe  $NO_2$  statt H in den Ring — niemals in etwaige Seitenketten — eintritt. Aus diesen Reaktionen ergibt sich zunächst der Konstitutionsbeweis der Salpetersäure  $HNO_3$  (f. S. 31). Da ein H-Atom aus dem Ring mit OH zusammen als Wasser

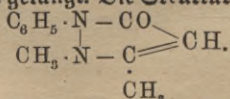
austritt und die eintretende Nitrogruppe demnach einwertig ist, so ist Salpetersäure  $\text{HO} - \text{NO}_2$ , wie oben gesagt. Es ist ferner eine auffallende Tatsache, daß die „Nitrierung“ der aromatischen, d. h. einen Ring enthaltenden Stoffe so leicht vor sich geht, während entsprechende Verbindungen der Fettreihe nur auf großen Umwegen hergestellt werden können. Die eintretenden Nitrogruppen nehmen dabei zueinander möglichst die Metastellung, zu schon vorhandenem  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$  u. a. dagegen in der Regel die  $o$ - und  $p$ -Stellung ein. Wie viele Nitrogruppen dabei eintreten, richtet sich je nach dem Stoff, der zu nitrieren ist, der Temperatur und der Konzentration der Salpetersäure.

Von den Nitroabkömmlingen der bisher genannten Stoffe sind für die Industrie — abgesehen zunächst von der Farbstoffindustrie — das Nitrobenzol und die Nitrotoluole auch wegen ihres Bittermandelgeruchs wertvoll. Sie werden zur Fabrikation der Mandelseife unter dem Namen „Mirbanöl“ verbraucht. Auch die Puzpomade verdankt ihren Geruch dem Nitrobenzol. — Trinitrotertiärbuthyltoluol (vgl. S. 51) findet als „künstlicher Moschus“ Verwendung. Die Ähnlichkeit des Geruchs dieser Nitroverbindungen mit den natürlichen Riechstoffen ist aber nur eine zufällige. Trinitrotoluol (Trothl) und 2, 4, 6-Trinitrophenol = **Pikrinsäure** finden als Sprengmittel ausgedehnte Verwendung, so z. B. zum Füllen von Granaten und Minen. Sie teilen die Explosionsfähigkeit mit fast allen Verbindungen, welche in einer Molekel mehrere  $\text{NO}_2$ -Gruppen enthalten. Vgl. hiermit auch die früher erwähnten Salpetersäureester des Glycerins und der Zellulose (S. 54, 56). Den Namen hat die Pikrinsäure von ihrem intensiv bitteren Geschmack (pikros = bitter).

Die hauptsächlichste Anwendung aber finden die Nitroverbindungen in der Farbstofftechnik. Aus ihnen stellt man nämlich die für die Erzeugung der Farbstoffe die Grundlage bildenden **Amidoverbindungen** her, indem man durch Wasserstoff in statu nascendi (s. S. 12) die  $\text{NO}_2$ -Gruppe in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe verwandelt.

Anilinfarben kennt heutzutage jedermann. Wenige aber wissen, daß **Anilin** oder **Amidobenzol** oder **Phenylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$  eine farblose Flüssigkeit ist, ebenso wie die homologen drei **Toluidine** = **Amidoluole**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ . Sie gehen erst durch Behandlung mit verschiedenen Chemikalien in Farbstoffe über. — In geringer Menge finden sich diese Substanzen im Steinkohlenteer, und zwar im Leichtöl, für die Erzeugung der großen Quantitäten, deren die Farbstoffindustrie bedarf,

aber lange nicht genug. Daher ist es sehr wesentlich, daß man aus Benzol und Toluol, welche in viel größeren Mengen im Teer vorkommen, so leicht und glatt durch Nitrieren und darauf folgendes Reduzieren Anilin und Toluidin erhalten kann. Außer Anilin und Toluidin dient noch eine ganze Reihe anderer Amidoderivate aromatischer Verbindungen als Ausgangsmaterial zur Fabrikation von Farbstoffen. Das sind zunächst die Amidoderivate der höheren Homologen des Benzols und Toluols (s. S. 76f.), ferner die Stoffe, welche aus Anilin bzw. Toluidin entstehen, wenn die beiden H-Atome (oder nur eins) der  $\text{NH}_2$ -Gruppe noch durch  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  usw. ersetzt werden, z. B. Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , weiter solche Stoffe wie Diphenylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  und Diamido- bzw. Triamidoderivate, z. B. m-Diamidobenzol =  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}_2^{(1)} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2^{(3)} \end{matrix}$ . Die letzteren erhält man durch Reduktion aus den betreffenden Dinitro-, Trinitroverbindungen, bei denen in der Regel die beiden oder die drei Nitrogruppen in m-Stellung zueinander stehen. Es ergibt sich so schon eine Fülle von aromatischen Aminbasen, diese erhöht sich nun noch weiter dadurch, daß außer dem Benzol noch eine große Zahl anderer Verbindungen mit ringförmig geschlossenen Ketten insbesondere das Naphthalin, entsprechende Derivate liefern. Wir wollen deshalb einen kurzen Überblick über dies weite Gebiet der Farbstofftechnik uns versparen, bis wir diese anderen Stammsubstanzen auch kennen gelernt haben. Hier sei nun nur noch hinzugefügt, daß das Anilin auch zur Darstellung einer Anzahl wichtiger Heilmittel dient. Das früher viel gebrauchte Antifebrin z. B. ist ein Essigsäurederivat des Anilins, das die Formel  $\text{CH}_3 - \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  hat, also als durch Phenyl  $(\text{C}_6\text{H}_5)$  substituiertes Acetamid (s. S. 67) aufgefaßt werden kann (Acetanilid). Man erhält es durch längeres Kochen von Anilin mit reiner Essigsäure. Das noch gebräuchlichere Phenacetin ist der Äthyläther des p-Oxyacetanilids. Verwickelter ist der Bau des heute am meisten verwendeten Fiebermittels Antipyrin. In neuester Zeit ist ein weiteres Derivat des Antipyrins, das Pyramidon, als Kopfschmerzenmittel zu noch größerer Beliebtheit gelangt. Die Strukturformel des Antipyrins ist



Man sieht daraus, daß neben dem Benzolrest noch eine andere Ringbildung darin vorkommt.

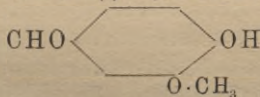
## 4. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Säuren.

Tritt eine Hydroxylgruppe in den Kern des Toluols, so entsteht ein Phenol (Kresol s. S. 77), tritt sie dagegen in die Seitenkette, d. h. die Gruppe  $\text{CH}_2$ , so entsteht ein Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , den man **Benzylalkohol** nennt, und der alle wesentlichen Eigenschaften der Alkohole der Fettreihe besitzt, insbesondere sich zum Aldehyd und zur Säure oxydieren läßt. Diese beiden interessieren uns hier zunächst, es sind der

**Benzaldehyd**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  und die **Benzoesäure**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ . Der Benzaldehyd ist eine angenehm nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, er ist in der Tat der Hauptbestandteil des natürlichen Bittermandelöls. Die Benzoesäure bildet weiße, in reinem Zustande nur schwach riechende Nadeln, sie macht einen Hauptbestandteil des Benzoesharzes aus. Synthetisch können beide Stoffe aus Toluol durch stufenweise Oxydation erhalten werden. Es entsteht aber Benzoesäure (bzw. ihr Aldehyd) überhaupt aus allen denjenigen Derivaten des Benzols, welche nur eine Seitenkette enthalten, z. B. aus Äthylbenzol oder Propylbenzol durch Oxydation, die ganze Seitenkette wird dabei bis auf das letzte C-Atom, das in  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  (oder  $\text{CHO}$ ) verwandelt wird, fort-oxydiert. Ganz entsprechend gehen alle Stoffe mit zwei Seitenketten in eine der drei **Phthalsäuren**  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right\rangle$  über. Diese Tatsache ist sehr wichtig zur Ermittlung der Konstitution vieler Stoffe.

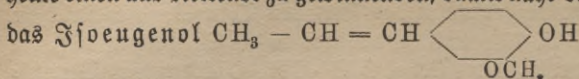
Von den Derivaten des Benzaldehyds und der Benzoesäure, deren wir hier nur einige wenige anführen können, besitzt eine ganze Reihe ebenfalls einen sehr angenehmen Geruch. Sie sind es, die der ganzen Klasse den Namen „aromatische Verbindungen“ eingetragen haben. Wir nennen zunächst:

das **Vanillin**, den Monomethyläther des *m*-, *p*-Dioxybenzaldehyds



welches der wohlriechende Stoff der Vanilleschoten, der Frucht der in Amerika heimischen Orchidee, *Vanilla planifolia*, ist und wohl als edelster aller Gewürzstoffe bezeichnet werden darf. Seit 1874 wird Vanillin in großen Mengen künstlich hergestellt. Das dazu übliche Verfahren ist allerdings keine „Synthese“, insofern als das Ausgangsmaterial ein noch komplizierterer Stoff ist als das Vanillin selber. Man benutzte da-

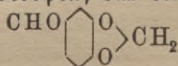
zu früher das aus dem Saft der Nadelhölzer zu gewinnende Koniferin, heute einen aus Nelkenöl zu gewinnenden, damit nahe verwandten Stoff,



das durch Oxydation in Vanillin übergeht. Um eine Ahnung von der pekuniären Bedeutung einer solchen geglückten Darstellung eines wertvollen Naturproduktes zu geben, sei angeführt, daß der Fabrikpreis des Vanillins im Jahre 1884 900 Mark, im Jahre 1906 nur noch 35 Mark für das Kilogramm betrug.

Der nächste Verwandte des Vanillins ist ein noch angenehmer riechender Stoff, das nach Heliotrop duftende

Piperonal oder Heliotropin, das die Konstitutionsformel



hat, also als ein Äther des *m*-, *p*-Dioxybenzaldehyds mit dem hypothetischen Formaldehydhydrat  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  betrachtet werden kann. Es wird technisch als Heliotropparfüm hergestellt.

Unter den Derivaten der Benzoesäure ist das wichtigste

die Salizylsäure = *o*-Dyhydrobenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{OH}^{(1)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  eine „Phenolsäure“, die synthetisch aus Phenol durch halbstündiges Erhitzen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf etwa  $150^\circ$  in verschlossenen Flaschen entsteht. Ihr Natriumsalz wird unter dem Namen „Salizyl“ als unser bestes Mittel gegen Rheumatismus viel gebraucht. Ihr Essigsäureester ist das jüngst als Kopfschmerzemittel zu großer Beliebtheit gelangte Aspirin. In der Natur findet sich die Salizylsäure in verschiedenen Spiraea-Arten, ebenso ihr Aldehyd; ihr Alkohol „Saligenin“ kommt, mit Traubenzucker zu einem ätherartigen Anhydrid, einem sog Glukosid (Glukose = Traubenzucker) verbunden, in den Weidenarten vor, von deren lateinischem Gattungsnamen Salix alle diese Namen abgeleitet sind. Die Anwendung des Salizyls als Desinfektionsmittel oder Antiseptikum, d. h. säulniswidriges Mittel, ist allgemein bekannt, besonders der Früchte oder Frucht-säfte einmachenden Hausfrau. „Salol“, der Phenylester der Salizylsäure, ist ein Mittel gegen Blasenleiden. Ein Chlorderivat desselben bildet den Hauptbestandteil des bekannten Mundwassers „Ddol“. — Neben dieser Monoxyhydrobenzoesäure ist erwähnenswert eine Trioxyhydrobenzoesäure, die



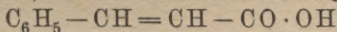
**Gallus säure**  $\text{HO} \cdot \text{OC} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ , eine im Pflanzenreich weit ver-

breitete Säure, die unter anderem im Tee vorkommt. Noch verbreiteter als sie selber sind einige ihrer Derivate, die man mit dem gemeinsamen Namen **Gerbsäuren** belegt. Die Lösungen dieser Stoffe geben mit tierischem Leim unlösliche Verbindungen; darauf beruht ihre Fähigkeit, den in den tierischen Häuten enthaltenen Leim in eine zähe, unlösliche Masse zu verwandeln und so aus der Haut Leder zu machen. Die wichtigste unter ihnen, die

**Gallusgerbsäure** oder das **Tannin**, ist anscheinend ein Anhydrid zweier Molekeln Gallus säure, da sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien (Hydrolyse) in Gallus säure sich verwandelt und andererseits aus dieser durch wasserentziehende Mittel erhalten werden kann. Tannin ist der bekannte, zusammenziehend schmeckende, mit Eisensalzen schwarze, unlösliche Niederschläge (Tinte) erzeugende Stoff der Galläpfel, der Eichenrinde, sowie zahlreicher anderer Pflanzenteile. In reinem Zustande ist er ein farbloses, glänzendes Pulver.

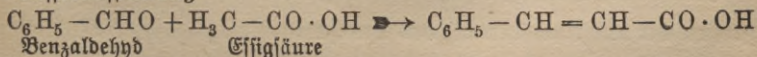
Von den aromatischen Säuren, bei denen die Karboxylgruppe nicht direkt am Benzolkern, sondern am Ende einer längeren Seitenkette steht, sei zunächst erwähnt das  $p$ -Oxyphenylalanin (s. S. 67) oder **Tyrosin**  $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CO} \cdot \text{OH}$ , welches neben Leucin, Asparaginsäure usw. ein häufig vorkommendes Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe ist. Es findet sich auch selber im tierischen Körper oder in tierischen Stoffen, so in altem Käse (griech. tyros = Käse), in der Bauchspeicheldrüse, Milch u. a. m.

Außer ihm sind besonders bemerkenswert die **Zimtsäure**



und die  $o$ -Oxyzimtsäure oder **Cumar säure**.

Der Aldehyd der ersteren ist der wohlriechende Hauptbestandteil des Zimtöls und Cassiaöls, also der eigentliche Gewürzstoff, um deswillen diese Pflanzen angebaut werden. Die Säure selber findet sich neben Benzoesäure im Peru- und Tolubalsam. Man gewinnt sie synthetisch nach der sog. Perkin'schen Reaktion aus Benzaldehyd und Essigsäure durch Wasserabspaltung



oder auf einem kleinen Umwege aus Toluol und Essigsäure.

Die Cumarinsäure ist hier nur deshalb erwähnt, weil sie einen „inneren Ester“ bildet, der von Interesse für uns ist. Schreibt man ihre Formel

$C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{OH HO} \cdot \text{CO} \end{matrix}$  und denkt sich  $H_2O$  austretend, so entsteht

das „innere Anhydrid“.

Cumarin, der aromatische Stoff des Waldmeisters, des Steinklees, der Tonkabohnen u. a. Die Synthese dieses Stoffes kann auf vielfache Weise ausgeführt werden. Durch die Perkin'sche Reaktion z. B. entsteht Cumarinsäure aus Salicylaldehyd und Essigsäure, aus ihr ist dann leicht das Anhydrid herzustellen. Technisch wird Cumarin aus Kresol dargestellt und, in Alkohol gelöst, als Maitrankessenz in den Handel gebracht.

Wir schließen die Reihe der Benzolderivate im engeren Sinne mit den sog.

### 5. Sulfosäuren.

Erwärmt man Benzol mit konzentrierter Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , so bildet sich Benzolsulfosäure  $C_6H_5 \cdot SO_3H + H_2O$ . Da die Konstitution der Schwefelsäure durch die Formel  $(SO_2) \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , worin S vermutlich sechswertig ist, dargestellt wird, so ist die jener Säure  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$ . Derartige Sulfosäuren bilden sich fast ebenso leicht bei allen anderen Verbindungen, welche einen C-Ring enthalten; das ist neben der leichten Bildung von Nitroderivaten ein zweites Kennzeichen der aromatischen Verbindungen, wodurch sie sich charakteristisch von den Fettkörpern unterscheiden. Die Sulfogruppe tritt fast stets in den Kern, nicht in die Seitenketten, gerade wie die Nitrogruppe. Für die Technik sind die Sulfosäuren einerseits deshalb wichtig, weil ihre Kalisalze beim Schmelzen in Phenole übergehen, mit ihrer Hilfe gelingt also die Einführung von OH-Gruppen in den Ring. Andererseits sind sie deshalb wesentlich für die Farbstoffindustrie, weil sie oder ihre Salze fast sämtlich in Wasser löslich sind, was bei den nicht „sulfurierten“ ursprünglichen Farbstoffen sehr oft nicht der Fall ist. Da sich nun der Farbstoffcharakter in der Regel durch das Sulfurieren nicht allzusehr ändert, so bildet dies ein willkommenes Mittel, um die Farben in lösliche Form zu bringen. Man verwendet dann meist die Na-Salze der betreffenden Sulfosäuren.

Von den zahlreichen Sulfoabkömmlingen der bisher genannten Stoffe greifen wir nur einen heraus, das **Sacharin**.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \text{NH}$ . Man denke sich die o-Sulfobenzoesäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$  hergestellt und von

dieser mit einer Molekel  $\text{NH}_3$  beiderseits das Säureamid (s. S. 67) gebildet. In der Technik wird die Herstellung von Saccharin auf folgendem Wege in großem Maßstabe betrieben: Toluol wird sulfuriert, wobei hauptsächlich o- und p-Toluolsulfosäure entstehen; alsdann werden beide durch Ammoniak in o- und p-Toluolsulfamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$  verwandelt. Diese werden oxydiert, wobei die Methylgruppe in  $\text{CO} \cdot \text{OH}$  übergeht, und gleichzeitig sich durch die Erwärmung aus der o-Säure das innere Anhydrid — Saccharin — bildet, während die p-Säure unverändert bleibt. Die schwierigste Aufgabe ist die Reinigung des Saccharins von der letzteren. Sie gelingt mit Hilfe ziemlich umständlicher Prozeduren, die wir hier nicht näher verfolgen können. Merkwürdig ist, daß das Saccharin sich immer noch wie eine Säure verhält, und zwar ist es das H-Atom der Gruppe  $\text{NH}$ , welches durch Metalle ersetzbar ist. Ähnliche Eigenschaften zeigt diese Gruppe in allen Stoffen, worin sie zwischen zwei sauer machenden Gruppen, wie hier  $\text{CO}$  und  $\text{SO}_2$ , steht. Das im Handel meist gebräuchliche lösliche, kristallisierte Produkt, dessen Bekanntheit im Kriege wohl jedermann gemacht hat, ist das Na-Salz. Es ist etwa 450 mal süßer als Rohrzucker. Reines Saccharin, das aber in Wasser schwer löslich ist, ist sogar 550 mal süßer. Die bekannten kleinen beim Eintragen in Tee usw. aufbrausenden Tabletten sind eine Mischung von Saccharin mit  $\text{HNaCO}_3$ . Durch Kochen, vor allem in sauren Flüssigkeiten (Obst), wird Saccharin zersetzt (Hydrolyse), wobei die bitter schmeckende o-Sulfobenzoesäure frei wird.

Die bisher als Derivate des Benzols aufgeführten Verbindungen enthalten sämtlich nur einen Benzolring, d. h. einen Ring aus sechs C-Atomen. Es gibt nun aber eine ganze Reihe von anderen Substanzen, welche als Derivate von Kohlenwasserstoffen anzusehen sind, die zusammengesetztere Ringbildungen in der Molekel enthalten. Neben den Stoffen, wie Diphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5$ , Triphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , welche mehrere einzelne Benzolringe enthalten, gibt es Stoffe mit sog. kondensierten Kernen oder Ringen, in welchen dieselben Atome gleichzeitig an zwei

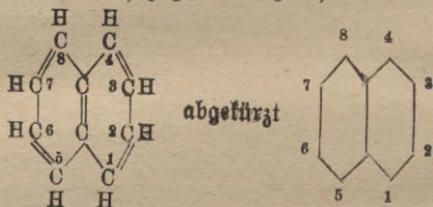
oder mehr Ringen beteiligt sind, z. B.:  $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \end{array}$ . Ferner aber sind,

wie schon S. 34 angeführt, auch Ringe denkbar und wirklich vorhanden, an denen andere Atome, besonders N, neben den C-Atomen sich beteiligen. Auch diese sog. heterozyklischen Verbindungen (heteros = anderer, kyklos = Kreis) rechnet man zu den Benzolderivaten oder aromatischen

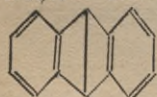
Verbindungen im weiteren Sinne. Ihre Eigenschaften sind denen der Benzolderivate im engeren Sinne im ganzen gleich. Natürlich kann es auch kondensierte heterozyklische Verbindungen geben. Wir beschränken uns auf das Wichtigste und betrachten zunächst zwei nur aus Benzolkernen kondensierte Ringe, wie sie im

### 6. Naphthalin und Anthracen

vorliegen. In den höher siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers finden sich u. a. zwei in festen weißen Blättchen kristallisierende, eigenartig riechende Stoffe: Naphthalin  $C_{10}H_8$  (Siedepunkt  $218^\circ$ ) und Anthracen  $C_{14}H_{10}$  (Siedepunkt  $351^\circ$ ). Durch umfassende Versuche ist festgestellt, daß das Naphthalin zwei, das Anthracen drei Benzolkern „kondensiert“ enthält. Die Strukturformel des Naphthalins ist, wenn wir die Kekulé'sche Benzolformel (S. 74) zugrunde legen<sup>1)</sup>:



während man dem Anthracen ganz entsprechend die durch das Schema



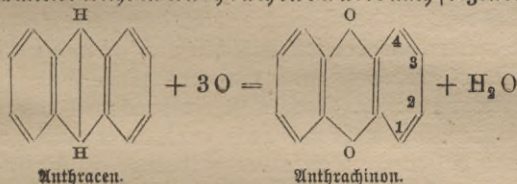
ausreichend gekennzeichnete Struktur zuschreibt. In ihren

Derivaten sind diese Kohlenwasserstoffe dem Benzol vollkommen ähnlich, sie bilden Phenole, Nitro-, Amido-, Sulfoverbindungen u. s. w. Nur sind natürlich die Isomeriefälle viel zahlreicher. Man unterscheidet die Isomeren durch Numerierung nach dem obigen Schema.

Naphthalin selber wird als Mittel gegen Motten — es riecht ähnlich wie Kampfer — gebraucht. Von den Derivaten heben wir nur die wichtigsten heraus. Es sind die beiden Naphthole ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) = Drynaphthaline (1) oder (2), und ihre Sulfosäuren, besonders die Säure 1, 4 und die Disulfosäuren 2, 3, 6 und 2, 6, 8. Ferner die beiden Naphthylamine = (1) oder (2) Amidonaphthalin und von deren Sulfo-

1) Von einigen Forschern sind der Claus'schen Benzolformel (s. S. 74) entsprechende Diagonalformeln vorgeschlagen worden.

derivaten die **Naphthionsäure** = 1, 4 Amidonaphthalinsulfosäure. Außer diesen werden aber auch zahlreiche andere Derivate in der Farbstoffindustrie hergestellt und gebraucht (s. darüber unten). — Vom Anthracen leitet sich einer der wertvollsten roten Farbstoffe, das **Alizarin**, ab, der färbende Bestandteil der Wurzel der Krapppflanze, um deswillen diese früher in großen Mengen angebaut wurde (z. B. im Elsaß). Heute ist der Krappbau, der z. B. in Frankreich im Jahre 1868 noch für 25 Mill. Mark Ausfuhr erbrachte, fast völlig verschwunden. Er lohnt sich nicht mehr, da die chemische Fabrik das Alizarin viel billiger aus dem Steinkohlenteer-Anthracen herstellt. Die Lösung dieses Problems gelang 1868 Graebe und Liebermann. Anthracen geht durch Oxydationsmittel leicht in Anthrachinon über nach folgendem Schema:



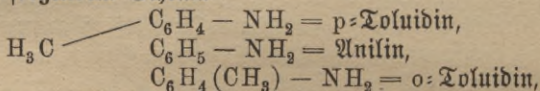
Die Verbindung der beiden äußeren Benzolkerne übernehmen also hier zwei CO-Gruppen. Alizarin ist 1-, 2-Dioxyanthrachinon; man erhält es, indem man das Anthrachinon sulfuriert und die Sulfosäure mit Änatron unter Zusatz von Oxydationsmitteln schmilzt (vgl. S. 84). Auf einem ähnlichen Wege entsteht ein zweiter, ebenfalls in der Krappwurzel enthaltener und ebenso brauchbarer Farbstoff: **Purpurin** = 1, 2, 4-Trioxanthrachinon. In den Handel kommen Pasten, welche die Natriumsalze dieser, als Phenole sich säureähnlich verhaltenden Stoffe enthalten. Das Fixieren des Farbstoffs auf der Faser des Gewebes geschieht dadurch, daß man dieses vor dem Eintauchen in die Alizarinlösung mit Lösungen gewisser Metallsalze durchtränkt, deren Metall mit Alizarin farbige, unlösliche Niederschläge bildet, die sich deshalb beim Hineinbringen des „gebeizten“ Stoffes in die Alizarinlösung auf und in der Faser absetzen. Solche farbige Niederschläge heißen „Lack“. Zur Rotfärberei benutzt man in der Regel Aluminiumsalze, Eisensalze geben einen schwarz-violetten Lack, andere Metallsalze noch andere Farben. Für sich allein haftet Alizarin nicht fest genug auf der Faser. Im Gegensatz zu solchen nur unter Anwendung einer „Beize“ verwendbaren Farbstoffen gibt es auch andere, die mit der Faser selber eine so innige Verbindung eingehen, daß sie durch bloßes Waschen daraus nicht wieder

entfernt werden können (substantive Farben). — Von den zahlreichen anderen, zum Teil ebenfalls als Farbstoffe gebräuchlichen Derivaten des Anthracens sehen wir ab, knüpfen nun aber hier zweckmäßig einen Exkurs über die

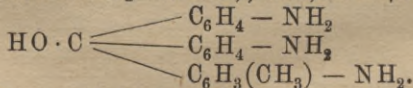
### 7. Teerfarben

im allgemeinen an. Eine auch nur annähernd vollständige Aufzählung derselben allein würde fast ein ganzes Bändchen dieser Sammlung füllen.<sup>1)</sup> Wir beschränken uns auf das Allerwichtigste.

Eine der ersten Anilinfarben<sup>2)</sup>, im Jahre 1859 von dem französischen Chemiker Verguin zuerst fabrikmäßig hergestellt, war das **Fuchsin**, welches aus einem Gemisch von Anilin, o- und p-Toluidin durch Oxidation entsteht. Dieses Gemisch, das sog. „Rotöl“, ist sehr einfach zu erhalten; das rohe, aus dem Steinkohlenteer destillierte Benzol-Toluolgemisch wird nitriert, wobei fast ausschließlich o- und p-Nitrotoluol neben Nitrobenzol entstehen, dann wird das ganze Gemisch reduziert und so das Rotöl erhalten. Fuchsin ist ein prachtvoll roter Farbstoff, der freilich heute wenig mehr gebraucht wird, da er durch noch farbenprächtigere und haltbarere Teerfarben verdrängt ist. Er ist das salzsaure Salz einer ziemlich verwickelt gebauten Base, des **Rosanilins**, eines Derivates des **Triphenylmethans**  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , also eines Stoffes, der drei einzelne Benzolringe durch ein C-Atom verbunden enthält. Die Bildung dieses Stoffes aus den genannten drei einfachen Aminen erfolgt nach folgendem Schema



durch Oxidation, d. h. Wegnahme von vier H-Atomen, so daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des p-Toluidins die Verkuppelung der drei Benzolringe übernimmt. Gleichzeitig tritt in diese gemeinsame Gruppe noch ein OH, so daß also ein Abkömmling des Methylalkohols entsteht. Rosanilin ist



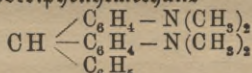
Alle drei  $\text{NH}_2$ -Gruppen stehen in p-Stellung zum gemeinsamen C-Atom. Heute wird freilich nicht mehr dieser Weg zur Synthese gegangen, sondern andere, wirtschaftlich vorteilhaftere Verfahren angewendet.

1) Vgl. zum Folgenden: A. Bart, Farben und Farbstoffe. ANUG. Bd. 483.

2) Die erste war das Mauvein (Perkin 1856).

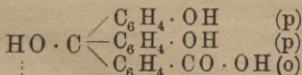
Das Triphenylmethan ist nun ferner die Stammsubstanz noch einer großen Menge anderer Farbstoffe, von denen nur einige der wichtigsten genannt werden mögen. Ersetzt man in dem obigen Schema die Molekel  $\alpha$ -Toludin durch Anilin (läßt also die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der letzten Reihe weg), so erhält man statt des Rosanilins entsprechend das Pararosanilin =  $p$ -Triamidotriphenylmethan, dessen salzsaures Salz ebenfalls eine schöne rote Farbe bildet. Durch Einführung von Methylgruppen (mittels Methylalkohol) in die Amidogruppen des Rosanilins und Pararosanilins oder auch, indem man statt der einfachen Amine Dimethylanilin usw. zur Oxydation verwendet, erhält man violette Farbstoffe, welche gemischt das sog. „Methylviolett“ ausmachen. Der Hauptbestandteil des im Handel vorkommenden u. a. zur Herstellung der Hektographentinte und der Tintenstifte, sowie zum Anfärben mikroskopischer Präparate verwendeten Methylvioletts ist das Hexamethylpararosanilin. Nimmt man statt Anilin Diphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ , so erhält man ein Triphenylpararosanilin, das sog. Diphenylaminblau, dessen Mono- und Disulfosäure als blaue Baumwollfarbstoffe gebraucht werden.

Eine andere Gruppe wertvoller Farbstoffe leitet sich vom Diamidotriphenylmethan ab, wenn man in den  $\text{NH}_2$ -Gruppen die H-Atome durch  $\text{CH}_3$  usw. ersetzt. Die betreffenden Stoffe sind also Derivate des Tetramethyl- $p$ -Diamidotriphenylmethans

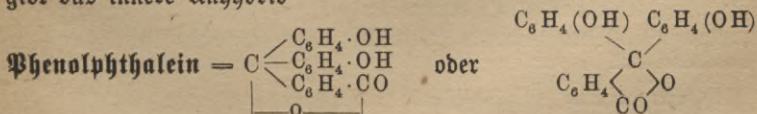


Zu ihnen gehören Malachitgrün, Brillantgrün u. a.

Ferner leitet sich vom Triphenylmethan eine Reihe von zum Teil prachtvoll fluoreszierenden Farbstoffen durch Eintritt zweier  $\text{OH}$ -Gruppen und einer  $\text{CO} \cdot \text{OH}$ -Gruppe in je einen Phenylring ab, wenn gleichzeitig das letzte Methankohlenstoffatom durch  $\text{OH}$  ersetzt wird und sich ein inneres Anhydrid zwischen dieser Gruppe und der  $\text{CO} \cdot \text{OH}$ -Gruppe bildet, also z. B.:



gibt das innere Anhydrid



Der Name kommt daher, daß dieser Stoff sich, wie die letzte Schreibweise deutlich erkennen läßt, aus Phenol  $C_6H_5 \cdot OH$  und o-Phthalsäureanhydrid  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$  (s. S. 81) durch Wasserabspaltung bildet. In ähnlicher Weise bildet dieses Anhydrid mit fast allen Phenolen solche „Phthaleine“ die zum Teil wertvolle Farbstoffe sind, dahin gehört z. B. das Fluorescein = Resorcinnphthalein (s. S. 78 unten), das Rhodamin = m-Amidophenolphthalein u. a. m. Dem Leser mag es nun längst schwindlig geworden sein ob dieser Fülle von möglichen Stoffen. Doch müssen wir nun hinzufügen, daß wir hiermit erst einen kleinen Teil der Teerfarben ihm vorgeführt haben. Viel wichtiger und umfangreicher noch als die ganze Triphenylmethangruppe der Farbstoffe ist eine andere Gruppe, die sog.

**Azofarben.** Der Farbstoffcharakter einer Verbindung beruht, wie ein eingehender Vergleich der heute bekannten Farbstoffe gezeigt hat, einerseits auf der Anwesenheit gewisser „chromogener“ Gruppen<sup>1)</sup> in der Molekel, andererseits auf der Häufung von Ringgruppen in derselben; „chromogene“ Gruppen sind insbesondere gewisse stickstoffhaltige Gruppen wie  $NO_2$ ,  $-N=N-$ , u. a., daneben ungesättigte Bindungen zwischen C-Atomen, wie z. B.  $C=C$ , wenn diese mit gewissen anderen Gruppen, wie CO, zusammenkommen u. a. m. Unter auxochromen (farbhelfenden) Gruppen versteht man dagegen solche, welche wegen ihres sauren oder basischen Charakters den farbigen Stoff so reaktionsfähig machen, daß er mit der Faser oder den Beizen Verbindungen eingehen kann. Dahin gehören OH, COOH,  $NH_2$  u. a. Verbindungen, wie z. B. die Dinitronaphthole oder die Pikrinsäure, haben deshalb schon deutlich Farbstoffcharakter. Um also Farben zu erzeugen, kommt es darauf an, diese beiden Bedingungen — Koppelung vieler Ringe und Anwesenheit chromogener Gruppen — zu verbinden. Es gibt nun ein Verfahren, um sozusagen unbegrenzt viele Reste von Ringen aneinander zu koppeln, und zwar mit Hilfe einer chromogenen Gruppe, der sog. Azogruppe  $-N=N-$ . (Man nennt den Stickstoff auch Azot,  $\alpha$ -privativum,  $z\bar{o}$  = ich lebe.) Die Verbindung  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$  z. B. heißt Azobenzol. Durch Einführung noch einer Amido- oder Oxygruppe darin entsteht schon ein Farbstoff. Die Entdeckung der merkwürdigen Stickstoffabkömmlinge der aromatischen Verbindungen ist eins der interessantesten Kapitel aus der

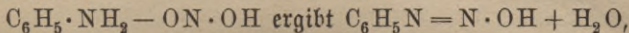
1) Von chroma, griech. = Farbe und gennao = erzeuge.



Geschichte unserer Wissenschaft.<sup>1)</sup> Die technisch wichtigsten derselben sind die von Griefß 1845—1850 entdeckten und erforschten.

**Diazoverbindungen**, welche heutzutage zwar nicht als solche, aber als Zwischenprodukte zur Darstellung der oben schon angeführten Azofarbstoffe in der Industrie in gewaltigen Mengen gebraucht werden.

Läßt man auf Anilin  $C_6H_5 - NH_2$  salpetrige Säure  $HNO_2$ , d. h.  $HO - NO (N^{II})$ , einwirken, so geht eine Wasserabspaltung vor sich nach dem Schema

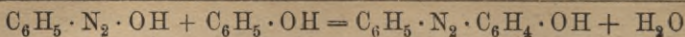


wenigstens ist dies die einfachste Erklärung dieser Reaktion. Andere Konstitutionsformeln des entstandenen Stoffes  $C_6H_5N_2OH$ , des sog. Diazobenzols, sind mehrfach vorgeschlagen worden, wir wollen uns hier nicht auf diese Frage einlassen.

In Wirklichkeit läßt man den Prozeß nun so verlaufen, daß man ein Salz des Anilins (salpetersaures oder schwefelsaures Anilin) mit salpetrigsaurem Natrium (s. S. 22) und Schwefelsäure vermischt unter sorgfältigster Kühlung durch Eis. Es bildet sich dann aus dem Natriumsalz und der Schwefelsäure freie salpetrige Säure und schwefelsaures Natrium, die erstere bewirkt dann die sog. Diazotierung des Anilins, und die mit dem Anilin verbundene Säure bildet mit dem entstandenen Diazobenzol wiederum ein Salz (salpetersaures, schwefelsaures usw. Diazobenzol). Das Diazobenzol  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot OH$  (?) verhält sich also hierbei wie eine Base, doch vermag es andererseits auch, den Phenolen ähnlich, mit K und Na Salze zu bilden.

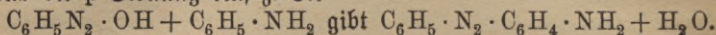
Im Diazobenzol nun haben wir das Mittel, um den in ihm enthaltenen Benzolrest mit einem zweiten zu verkoppeln. Denkt man sich aus je einer Molekel Diazobenzol und Benzol Wasser abgespalten, so erhält man durch Verkettung der Reste das Azobenzol  $C_6H_5 - N = N - C_6H_5$ . Diese Reaktion tritt nun freilich mit Benzol selber nicht ein, wohl aber mit allen Phenolen, ebenso entsprechend mit Oxyderivaten des Naphthalins, Anthracens usw. B. V.:

1) Den Stickstoff(Azo-)Verbindungen sind später ganz analoge Phosphor- und Arsenverbindungen, z. B. Arsenbenzol  $C_6H_5 - As = As - C_6H_5$ , zur Seite getreten. Ein Derivat des letzteren ist das berühmte „Salvarsan“ (Ehrlich-Hata 606). Entsprechendes gilt auch für die einfachen Amidverbindungen selber, denen „Phosphine“ und „Arsine“ zur Seite treten. Dahin gehören u. a. gewisse im Weltkriege eine große Rolle spielende Verbindungen.

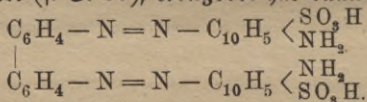


Diazobenzol + Phenol = p-Diazobenzol + Wasser.

Eine der in dem betreffenden Stoff enthaltenen OH-Gruppen tritt dabei regelmäßig in die p-Stellung zur Azogruppe, ist dies nicht möglich, in die o-Stellung. Die gleiche Reaktion tritt weiter mit allen Amidoderivaten aromatischer Verbindungen ein<sup>1)</sup>, die NH<sub>2</sub>-Gruppe nimmt dann ebenfalls die p-Stellung ein, z. B.:



Da nun die entstandene Verbindung wieder eine „diazotierbare“ NH<sub>2</sub>-Gruppe enthält, so läßt sich auf diese wieder das nämliche Verfahren wie vorher anwenden, und man kann sie also weiter mit einem Phenol oder einem aromatischen Amin koppeln uff. bis zu vier Azogruppen in einer Molekel. So entsteht ein Heer von Stoffen, die selber oder deren Sulfosäuren als Farbstoffe verwendet werden. Am wertvollsten sind durchweg diejenigen, welche kompliziertere Ringe, z. B. Naphthalin, Anthracen, Diphenyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> uff. enthalten. Als Beispiel sei angeführt das Kongorot. Man diazotiert Benzidin, d. h. p-Diamidodiphenyl NH<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NH<sub>2</sub>, welches leicht aus Anilin oder Nitrobenzol hergestellt werden kann, und koppelt die entstandene Diazoverbindung mit Naphthionsäure (s. S. 87), Kongorot hat dann die Konstitution



Zu dieselbe Gruppe der „Azofarbstoffe“ gehören Bismarckbraun, ein relativ noch einfacher Stoff (Triamidoazobenzol), Echtgelb, Naphtholorange, Viebricher Scharlach, Ponceaurot, Benzopurpurin u. a. Die zum Teil sehr komplizierten Strukturformeln dieser Substanzen hier aufzuzählen hat keinen Wert. Von einer großen Zahl dieser Farben gilt, daß sie Baumwolle direkt ohne Beize färben, indem sie sich an den Zellstoff selbst chemisch binden. Das Kongorot war die erste derart hergestellte „substantive“ Farbe (1884).

Die besprochene Verkuppelung der Diazokörper mit anderen aromatischen Stoffen ist übrigens nur eine der zahlreichen wichtigen und interessanten Reaktionen, deren diese merkwürdigen Stoffe fähig sind. Wir wollen hier noch eine derselben, obwohl mit der Farbstoffchemie nicht direkt

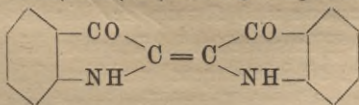
1) Zwischendurch bildet sich allerdings erst ein anderer Stoff, der sich aber durch bloßes Erwärmen in die p-Amidoazoverbindung umlagert.

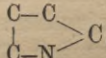
zusammenhängend, erwähnen: Erwärmt man eine Lösung eines Diazokörpers, z. B. Diazobenzol  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot OH$ , so entwickelt sich Stickstoff  $N_2$ , und man erhält ein Phenol, hier  $C_6H_5 \cdot OH$ . Diese Reaktion gestattet also ganz allgemein eine Amidogruppe gegen eine OH-Gruppe zu vertauschen.

Doch sind wir nun immer noch lange nicht am Ende hinsichtlich der Farbstoffe. Eine ganze Reihe gerade der schönsten und wertvollsten (vor allem lichtechtesten) Farben leitet sich von Stammsubstanzen mit noch viel verwickelteren Ringbildungen ab, an denen außer C-Atomen auch O, S, N-Atome teilnehmen. Hierhin gehören die Induline, Safranine, Thiazine, die Katigen- und Immedialfarben usw., vor allem aber der Farbstoff, dem wir nun zum Schluß noch einige besondere Worte widmen müssen, der **Indigo** und zahlreiche, ebenfalls Farbstoffcharakter tragende Verwandte desselben, die zusammen die große und wertvolle Gruppe der Indigofarben ausmachen.

Die Konstitution des Indigomoleküls ist in langer mühevoller Arbeit durch Baeyer und seine Schüler aufgeklärt worden, dem auch 1874 zuerst die Synthese des Indigo gelang. Aber erst im Jahre 1897 war durch zahlreiche weitere Untersuchungen das Problem auch technisch so weit gefördert, daß die Badische Anilin- und Sodafabrik den ersten synthetischen Indigo auf den Markt bringen konnte. Was seitdem daraus geworden ist, bezeugen eindringlicher als alles andere folgende Zahlen:

In den Jahren 1898 bis 1908 sank die indische Ausfuhr von 75 auf 10 Mill. Mark. Gleichzeitig stieg die deutsche Ausfuhr von  $7\frac{1}{2}$  bis auf 39 Mill. Mark. Im Jahre 1913 betrug die Einfuhr von Indigo in Deutschland nur noch 0,37 Mill. die Ausfuhr dagegen 53 Mill. Mark. Hauptabnehmer waren bis vor dem Kriege die Vereinigten Staaten, China und Japan, daneben England, Rußland, Frankreich. — Wir fügen hier gleich hinzu, daß die gesamte Teerfarbenproduktion in Deutschland 1913 auf etwa 250 Mill. Mark geschätzt wurde und etwa  $\frac{6}{7}$  der gesamten Weltproduktion betrug. Die Ausfuhr betrug 1913 etwa 218 Mill. Mark. — Nach Baeyer hat das Indigoblau die Konstitution,



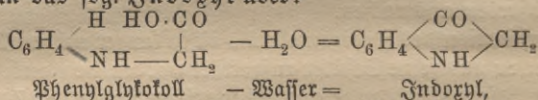
enthält also außer dem Benzolring noch einen Ring , den sog.

Pyrrrolring. Chromogen ist die Gruppe  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ . Man kennt heute noch eine große Zahl verwandter, ebenfalls sehr wertvoller Farbstoffe in allen möglichen Farbentönen. Auch der altberühmte thyrische Purpur gehört dazu. Er ist nach Friedländer's Untersuchungen ein Dibromindigo, wird jedoch nicht künstlich hergestellt, da er unseren gesteigerten Ansprüchen keineswegs genügt.

Von den zahlreichen Synthesen des Indigo sei hier nur die am leichtesten verständliche, auch technisch ausgeführte, mittels des Phenylglykollis erwähnt.

Aus Anilin und Chloressigsäure erhält man Phenylglykoll (s. S. 67):

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{ClCH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{HCl}$   
 durch Abspaltung von Wasser mittels bestimmter Reagentien geht Phenylglykoll in das sog. Indoxyl über:



welches durch Oxydation, wie leicht zu sehen, in Indigo übergeht, indem sich zwei Molekeln unter Austritt von 4 H vereinigen.

Neben dieser Synthese sind aber technisch auch andere im Gebrauch.

Die Zahl der möglichen Farbstoffe ist buchstäblich unbegrenzt. Jedes Jahr bringt ein paar Duzend neue auf den Markt. Die früher gebräuchlichen Pflanzenfarben sind durch diese prachtvollen künstlichen Farben fast ganz verdrängt; die wenigen, welche wie Indigo und Alizarin sich daneben wegen ihrer besonderen Vorzüge (Reinheit und schöner Ton) halten können, werden synthetisch hergestellt. Wir sind also auf diesem Gebiet wirklich von der Pflanze unabhängig geworden.

Ähnlich wird es vielleicht in nicht allzu ferner Zukunft mit den zwei Gruppen von Stoffen ergehen, die wir nun betrachten wollen, den Riechstoffen und den zum Teil sehr giftigen, aber auch sehr heilkräftigen Stoffen, die man Pflanzenalkaloide nennt.

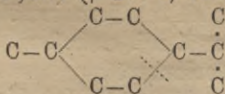
#### s. Terpene und Kampfer (Riechstoffe).

Die in sehr vielen Pflanzenteilen sich findenden flüchtigen Substanzen, welche deren starken, oft sehr angenehmen Geruch bewirken, lassen sich in vielen Fällen daraus durch Auspressen, in anderen durch Destillation mit oder ohne Wasser oder noch auf andere Weisen gewinnen. Zahlreiche unter ihnen sind allgemein bekannte und gebrauchte Handelsartikel, so

Terpentinöl, Rosenöl, Zitronenöl, Pfefferminzöl, Kampfer u. a. In sehr naher Beziehung zu diesen Stoffen stehen die Harze; es ist bekannt, daß die meisten ätherischen Öle bei längerem Stehen an der Luft „verharzen“, d. h. in feste, klebrige Massen übergehen. Ein Gemenge von Öl und Harz (Terpentin) fließt, wie bekannt, aus der Rinde der Nadelhölzer aus, man gewinnt daraus das flüchtige Öl (Terpentinöl) durch Destillation, während das Harz (Kolophonium) zurückbleibt.

Die Konstitution vieler dieser Stoffe<sup>1)</sup> ist lange rätselhaft geblieben, auch nachdem bereits in anderen Gebieten große Fortschritte erzielt waren. Das hängt einerseits damit zusammen, daß die zur Verfügung stehenden Quantitäten in den meisten Fällen nur geringe sein konnten, sodann damit, daß die von der Natur gelieferten Stoffe fast sämtlich Mischungen einer ganzen Anzahl untereinander sehr ähnlicher Individuen sind — vgl. das S. 69 über die Eiweißstoffe Gesagte —, endlich aber ist die Hauptschwierigkeit ähnlich wie bei den Kohlehydraten in der großen Zahl von Stereoisomeriefällen zu suchen, wodurch alle Unterscheidungsmethoden außerordentlich viel komplizierter werden. In dies Gebiet haben nun vor allen Dingen die Arbeiten Wallach's (Göttingen) Licht gebracht. Sind auch bei weitem noch nicht alle Stoffe einzeln ermittelt und hinsichtlich ihrer Struktur erforscht, so ist doch das Wesentlichste geleistet, und es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, daß wir in absehbarer Zeit nicht nur die Konstitutionsformeln aller irgendwie wichtigen Stoffe dieser Gruppe ermittelt, sondern auch für die wertvollsten synthetische Methoden gefunden haben werden. Die meisten sind entweder Alkohole oder Aldehyde und Ketone, wenige nur, darunter auch der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das Pinen (pinus = Kiefer), sowie der Kautschuk, sind reine Kohlenwasserstoffe (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) bzw. (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>, die große Mehrzahl enthält 10 C-Atome, einige wenige 5, andere 15, es scheint mit diesen Stoffen sich ähnlich zu verhalten, wie mit den Polysacchariden (s. S. 59).

Eine erste Reihe von Stoffen enthält die 10 C-Atome in der Anordnung, die wir beim Chmol (s. S. 77) kennen lernten

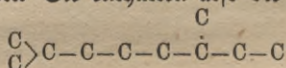


(Chmol ist Isopropyl-p-Methylbenzol). Die Doppelbindungen

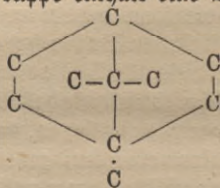
1) Abgesehen hier von denjenigen, welche bereits an anderen Stellen erwähnt worden sind, z. B. Vanillin, Bimaldehyd, Piperonal, Benzaldehyd u. a.

sind in diesem Schema wie im folgenden überall fortgelassen. In diese Reihe gehören die **Simone** ( $d, l, d + l$ ), von denen die  $d$ -Modifikation den Hauptbestandteil des Zitronenöls ausmacht, ferner das **l-Menthol**, dem das Pfefferminzöl seinen Geruch verdankt, ein Alkohol, dessen zugehöriges Keton, **Menthon**, sich im amerikanischen Pfefferminzöl findet, u. a. m.

Bei einer zweiten Reihe, die aber nur wenige Stoffe enthält, ist der Ring an der durch den Strich bezeichneten Stelle aufgespalten. Diese Stoffe gehören also eigentlich überhaupt nicht unter die aromatischen Verbindungen. Da sie aber durch Ringschluß meist sehr leicht wieder in diese übergehen und mit den anderen Stoffen dieser Gruppe nach allen Seiten aufs innigste verknüpft sind, werden sie allgemein mit ihnen zusammen abgehandelt. Sie enthalten also die Kette



Endlich eine dritte Gruppe enthält eine Doppelringbildung



Hier ist also die Isopropylgruppe zur „Brücke“ zwischen den zwei gegenüberliegenden C Atomen des Benzolrings geworden. Eine ähnliche Formel gilt vielleicht für einen anderen Teil dieser Stoffe mit der Veränderung, daß die Brücke zwei in  $m$ -Stellung (nicht in  $p$ -) befindliche C-Atome verbindet. Außerdem finden sich noch andere Anordnungen, auf die hier nicht eingegangen werden mag.

Von den Stoffen der zweiten Gruppe mit offener Kette seien hier erwähnt die beiden isomeren Alkohole: **Geraniol** und **l-Linalool**, ersteres der Hauptbestandteil des Geraniumöls, Rosenöls u. a., letzteres in Lavendelöl, Bergamottöl usw. enthalten. Die zugehörige  $d$ -Modifikation findet sich im **Rorianderöl**.

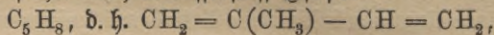
Der dem Geraniol zugehörige Aldehyd **Geranial** findet sich im Zitronenöl. Durch Erhitzen mit Aceton (s. S. 51), wobei sich Wasser abspaltet, entsteht aus ihm das sog. **Pseudoionon**, welches durch Erwärmen mit verdünnten Säuren sich in **Ionon** unter Ringschluß um-

lagert. Ionon ist bis auf die Lage einer Doppelbindung identisch mit Ion, dem natürlichen Riechstoffe der Beilschen (ion, griechisch = Beilschen) und der Beilschenwurzel (Iris). Es riecht genau so wie dieses feines Isomeres und wird deshalb heute in großem Maße auf dem angegebenen Wege künstlich hergestellt. Das im Handel befindliche Beilschenparfüm ist eine Lösung von Ionon in Methylalkohol.

Neben diesem einfachen Riechstoff sind in neuerer Zeit auch die meisten überaus kompliziert zusammengesetzten künstlich erzeugt worden, welche die natürlichen Riechstoffe bilden. Bei der Untersuchung derselben hat sich herausgestellt, daß der charakteristische Geruch keineswegs immer auf einen einzelnen bestimmten Anteil zurückzuführen ist, sondern oft gerade in der Mischung bestimmter Mengen teilweise längst bekannter Stoffe, darunter auch solcher, die für sich allein übel riechen, das Wesentliche der Sache beruht. Die deutsche chemische Industrie hat auch auf diesem Gebiete Bahnbrechendes geleistet und für mancherlei Anwendungen den Verbrauch der natürlichen Riechstoffe bereits stark zurückgedrängt oder fast ganz verdrängt. U. a. wird heute auch künstliches Rosenöl (von der Leipziger Riechstoffindustrie) mit Erfolg in den Handel gebracht.

Was endlich die dritte Gruppe anlangt, so sind die Hauptvertreter derselben der Kampfer und das Pinen (s. oben), letzteres ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , ersterer ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ . Wahrscheinlich gehört das Pinen zu denjenigen Stoffen, bei denen das Brücken-C-Atom zwei in m-Stellung befindliche Atome des Benzolrings verknüpft, der Kampfer dagegen zu der anderen Gruppe, deren Ring oben angeführt worden ist. Der dem Kampfer zugehörige Alkohol Borneol oder Borneokampfer kommt in drei stereoisomeren Formen in der Natur vor. d-Borneol ist der von Borneo in den Handel gebrachte, dem echten oder Japankampfer zwar ähnliche, aber von ihm durch einen pfefferartigen Neben-geruch unterschiedene Stoff. Die größte Menge dieses Borneokampfers wird heute durch Oxydation in den echten Kampfer verwandelt, der gleichfalls optisch rechtsdrehend ist. Ebenfalls über das Borneol führt die nach langen Vorarbeiten vor einigen Jahren auch technisch durchführbar gewordene Synthese des Kampfers aus Pinen, das man leicht in großen Mengen aus unseren Nadelhölzern gewinnen kann; doch liefert die Synthese inaktiven (d + l) Kampfer, der zwar in chemischer Hinsicht dem natürlichen völlig gleicht, jedoch in physiologischer Hinsicht — als Arzneimittel — gewisse Unterschiede aufweisen soll.

Die in nächster Beziehung zu den angeführten Stoffen stehenden Harze sind, wie schon ihre Bildung aus jenen durch Oxydation vermuten läßt, von säureartigem Charakter. Dies dokumentiert sich auch darin, daß sie mit Alkalien in Wasser lösliche Salze, sog. Harzseifen bilden. Es gehören zu ihnen Kolophonium, Schellack, Bernstein u. a. Von anderer Konstitution ist hingegen wahrscheinlich das Kautschukharz; es ist ein Kohlenwasserstoff, der ein Vielfaches der Formel  $C_5H_8$  darstellt. Seine nähere Struktur ist trotz vieler Forschungen immer noch nicht genau festgestellt. Doch weiß man heute, daß er jedenfalls in nächster Beziehung zu einem einfachen Kohlenwasserstoff **Isopren**



steht, da dieser nicht nur aus Kautschuk leicht erhalten werden kann, sondern sich auch umgekehrt zu Kautschuk wieder polymerisieren läßt. Das Verdienst, diesen überaus wichtigen Stoff damit der Synthese zugänglich gemacht zu haben, gebührt den beiden deutschen Chemikern Harries und Hofmann (1910). Neben dem Isoprenkautschuk hat man verwandte Stoffe künstlich dargestellt, die sich von ähnlichen „ungefättigten“ Kohlenwasserstoffen ableiten. Der Weltkrieg mit seiner Kautschukabspernung hat die deutsche chemische Industrie weiter angefeuert, dies Problem in einer technisch brauchbaren Form zu lösen, und es ist heute wohl die Hoffnung berechtigt, daß in absehbarer Zeit der künstliche Kautschuk dem künstlichen Indigo auf dem Wege zum Weltmarkt wird folgen können.

Werfen wir nun noch einen Blick auf diejenigen Stoffe, welche man mit Faust den „Inbegriff der holden Schlummersäfte, den Auszug aller tödlich feinen Kräfte“ der Pflanzennatur nennen könnte, die

### 9. Alkaloide.

Alkaloide = alkalienähnliche Stoffe heißen sie, weil sie basischer Natur sind. Sie sind nämlich sämtlich Ammoniakderivate, also N-haltig, und stehen somit in naher Beziehung zu den S. 67 ff. angeführten, sowie den aromatischen Aminbasen. Doch ist nun hier in der Regel das N-Atom Teilnehmer an einem Ring, sie sind also heterozyklische Verbindungen (s. S. 34, 85). Von den künstlich hergestellten, in der Natur nicht vorkommenden Heilmitteln ließe sich am besten das Antipyrin mit ihnen vergleichen (s. S. 80). Früher umfaßte man mit dem Namen „Alkaloide“ auch eine ganze Anzahl von Aminen der Fettreihe, so Asparagin u. a. (S. 67), heute beschränkt man den Namen meist auf zyklische Verbin-

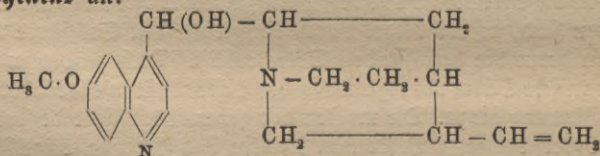


dungen, welche den Ring  $O \left\langle \begin{array}{c} C-C \\ C-C \end{array} \right\rangle N$  enthalten. Damit sind dann noch einige andere, früher ebenfalls zu den „Alkaloiden“ gezählte Stoffe von dieser Bezeichnung ausgeschlossen, z. B. das Kaffein (oder Thein) und das Theobromin des Kakaos. Diese enthalten nämlich einen Doppelring eigentümlicher Art, der sich auch bei einer Reihe anderer Substanzen findet, welche vorzugsweise im Tierkörper vorkommen. Wir wollen darauf sowie auf einige andere, ihrer Wirkungsweise nach ebenfalls hierhin gehörige Stoffe zum Schluß mit ein paar Worten noch eingehen.

Von den Alkaloiden im engsten Sinne seien hier zunächst die wichtigsten genannt: Koniin (aus dem Schierling), Nikotin (Tabak), Piperin (Pfeffer), Eytisin (Goldregen), Pilokarpin (Blätter von *Pilocarpus* = Jaborandiblätter), Chinin, Cinchonin, Conchinin und Cinchonidin aus der Chinarinde, Strychnin und Brucin aus der Brechnuß (*Strychnos*), Veratrin aus der Nieswurz, Morphin, Kodein, Apomorphin, Narkotin, Papaverin aus dem Opium, d. i. dem eingetrockneten Milchsaft der Mohnkapseln (eine Mischung von allen Opiumalkaloiden ist das heute vielgebrauchte „Pantopon“), Hydrastin aus *Hydrastis canadensis*, einer amerikanischen Wasserpflanze, Atropin, Hyoscin (Skopolamin) und Hyoschamin aus den giftigen Solanaceen: Tollkirsche (*Atropa belladonna*), Bilfenkraut (*Hyoscyamus niger*), Stechapfel u. a., Kornutin (Ergotin) aus dem Mutterkorn, endlich Kokain aus den Blättern des Kokaabaumes (*Erythroxylon Coca*). Man stellt diese Alkaloide aus den Pflanzen, worin sie meist mit Säuren verbunden sind, in der Regel durch Ausziehen mit Salzsäure her, so daß man dann die betreffenden Salze erhält. Doch gehört zu vielen eine organische Säure als eigentümlicher Bestandteil in ester- oder amidartiger Bindung hinzu. Die meisten der genannten Alkaloide sind feste, weiße Körper, einige, z. B. Koniin, Nikotin sind flüchtige, ölige Flüssigkeiten; diese enthalten in der Regel keinen Sauerstoff. Fast alle sind, in größeren Mengen eingenommen, heftig wirkende Gifte, viele sogar von einer ganz enormen Giftigkeit, so z. B. das Strychnin und Veratrin — 0,004 g Veratrin töten eine Katze! In kleinen Dosen sind sie wichtige Heilmittel. So dienen Atropin und Hyoschamin, wenn man sie ins Auge träufelt oder einnimmt, zur Erweiterung der Pupille, die umgekehrte Wirkung hat Pilokarpin. Hydrastin und Kornutin ziehen die Gefäße stark zusammen und werden deshalb als blutstillende Mittel,

besonders gegen innerliche Blutungen angewandt. Kokain dient als lokales Betäubungsmittel bei kleineren Operationen. Die wertvollsten Heilmittel sind die Opiumalkaloide, besonders Morphin (Morphium) als Schlafmittel und die Chinaalkaloide als Mittel gegen Fieber, vor allem gegen Wechselfieber (Malaria). Neben den angeführten werden aber auch zahlreiche andere, dazu eine ganze Reihe von auf chemischem Wege hergestellten Derivaten der ursprünglichen Alkaloide und endlich auch zahllose Pflanzenextrakte in der Heilkunde verwertet, bei denen man auf eine Isolierung der einzelnen wirksamen Stoffe keinen Wert legt.

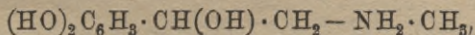
Auf die zum Teil überaus verwickelten, zum Teil auch noch ungenügend ermittelten Strukturverhältnisse aller dieser Stoffe einzugehen, hat hier keinen Wert. Die meisten enthalten den Ring des sog. **Pyridins**  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{N}$ , eines Stoffes, der sich im Steinkohlenteer findet und wegen seines abscheulichen Geruchs zum „Denaturieren“ des Alkohols (Brennspiritus) benutzt wird. Pyridin kann als Benzol betrachtet werden, worin eine CH-Gruppe durch das N-Atom ersetzt ist. Seine Derivate sind denen des Benzols ganz analog. Ferner gibt es entsprechend, z. B. dem Naphthalin usw., kondensierte Ringsysteme aus etwa einem Benzol- und einem Pyridinring, oder einem Pyridin- und einem Pyrrolring (S. 93) usw. Hiernach werden in der systematischen organischen Chemie die Alkaloide in einzelne Gruppen eingeteilt. Wir führen hier, nur um einen Begriff von der Verwickeltheit eines großen Teils der Formeln zu geben, die vor noch nicht langer Zeit ermittelte Konstitutionsformel des **Chinins** an:



Man erkennt darin links den Ring des sog. **Chinolin**s (Benzol-Pyridin), rechts einen Doppelring eigentümlicher Art, der aus zwei Pyridinringen besteht.

Angesichts derartig verwickelter Verhältnisse, wozu insbesondere auch zahlreiche Stereoisomeriefälle treten, wird man es nicht verwunderlich finden, daß bisher erst ein Teil dieser eigenartigen Stoffe der Synthese zugänglich geworden, ja daß von manchen, so z. B. dem Morphin, noch nicht einmal die Konstitution sicher festgestellt ist. Das erste synthetisch

dargestellte Alkaloid ist das **Koniin** des Schierlings (Ladenburg 1886), welches ein verhältnismäßig noch recht einfaches Derivat des Hexahydro-**pyridins** oder **Piperidins**  $\text{NH} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$  ist, das seinerseits den basischen Bestandteil des Pfefferalkaloids **Piperin** darstellt. Soweit dem Verfasser zurzeit bekannt geworden, ist die Synthese gelungen von Koniin, Nikotin, Piperin, Hydrastin, Atropin, Kokain, Narkotin, Papaverin und einigen anderen oben nicht genannten, nahezu auch die der Chinaalkaloide. Die Konstitution ist bei einigen weiteren wenigstens einigermaßen sicher ermittelt. Am wertvollsten sind unstreitig Chinin, Morphin und Kokain. Erstere beiden sind bisher einer synthetischen fabrikmäßigen Herstellung leider noch nicht zugänglich. Hingegen wird **Kokain** synthetisch erzeugt. Neuerdings wird ihm mit Erfolg der Rang streitig gemacht durch künstliche „Alkaloide“, die vor dem Kokain den großen Vorteil weniger starker Giftigkeit (Kokain ist ein Herzgift) haben. Es sei z. B. das „Novokain“, ein Derivat der p-Amidobenzoesäure, genannt. Man kombiniert diese schmerzstillenden Mittel jetzt allgemein mit stark gefäßverengend wirkenden Substanzen, deren bekannteste das „Alkaloid“ der Nebenniere **Adrenalin** (reno = Niere) ist. Dasselbe wird auch künstlich unter dem Namen **Suprarenin** hergestellt. Es besitzt die Konstitution



ist also ein Derivat des (3,4) — Dioxyäthylbenzols. Das natürliche Adrenalin ist optisch aktiv (1). Merkwürdigerweise ist die entsprechende d-Modifikation viel weniger wirksam. Es ist gelungen, das zunächst erhaltene d + 1 — Suprarenin in die beiden Komponenten zu spalten und so das Naturprodukt völlig zu erreichen.

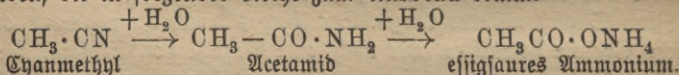
Zum Schluß unseres kurzen Streifzuges durch die moderne organische Chemie betrachten wir noch eine Anzahl von Stoffen, die in den Lehrbüchern ein etwas bewegtes Dasein führen, weil sie um ihrer mannigfachen Beziehungen willen bald hierhin, bald dorthin gestellt werden. Sie leiten sich von sehr einfachen Verbindungen mit nur einem C-Atom ab.

#### 10. Cyanverbindungen. — Harnstoff und Harnsäure.

Schon den Chemikern des 18. Jahrhunderts waren gewisse Verbindungen bekannt, die man beim Zusammenschmelzen tierischer, d. h. kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Substanzen mit Alkalien erhält. Die einfachste derselben ist das **Cyanalium** KCN, dem eine (von Scheele 1782 ent-

deckte) Säure  $\text{HCN}$  zugehört, die in allem Wesentlichen der Salzsäure  $\text{HCl}$ , ebenso wie ihr Salz dem  $\text{KCl}$  entspricht. Man nennt die Säure **Blausäure**, die Atomgruppe  $\text{CN}$  d. h. —  $\text{C}\equiv\text{N}$  **Cyan** (kyanos, griech. = blau), da eine Eisenverbindung des Cyans eine schöne blaue Malerfarbe, das Berlinerblau, darstellt. Sowohl die Säure als das Salz riechen betäubend nach bitteren Mandeln und sind außerordentlich giftig. — Durch Oxidation beim Schmelzen an der Luft geht  $\text{KCN}$  in  $\text{KOCN}$ , das Kalisalz der **Cyansäure**  $\text{HOCN}$ , über. Aus diesem läßt sich leicht wieder das Ammoniumsalz  $(\text{NH}_4)\text{OCN}$  herstellen. Dieses hat in der Geschichte der organischen Chemie eine hervorragende Rolle gespielt. Es geht nämlich, wie Wöhler im Jahre 1828 entdeckte, durch bloße Umlagerung der Atome beim Erwärmen seiner Lösung in eine isomere Verbindung  $\text{CO}\left\langle\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}\right\rangle$  über, die schon längst als Endprodukt des tierischen Stickstoffwechsels bekannt war und den Namen **Harnstoff** führt. Hiermit war Wöhler die erste Synthese eines anerkannt organischen Stoffes aus anorganischem Material geglückt. Denn die Cyanverbindungen lassen sich, wenn sie auch zunächst technisch aus tierischen Abfällen hergestellt werden, auch aus den Elementen — Cyankalium z. B. durch Überleiten von Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Ätzkali — gewinnen und galten deshalb damals nicht als „organische Stoffe“. (Eine ähnliche Reaktion, die zum **Kalkstickstoff**, d. h. Calciumcyanamid  $\text{NC}-\text{NCa}$  führt, ist schon S. 42 erwähnt.)

Die Cyanverbindungen haben auch später in der synthetischen Chemie eine große Rolle gespielt. Sie stehen nämlich in einer sehr einfachen verwandtschaftlichen Beziehung zu den Säuren der Fettreihe bzw. deren Amidn, die in folgender Reihe zum Ausdruck kommt



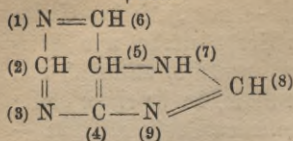
Dem entsprechend läßt sich durch Wasserabspaltung aus dem Ammoniumsalz das Amid (s. S. 67) und aus diesem wieder die Cyanverbindung, umgekehrt durch Hydrolyse aus dieser das Amid und daraus das Salz gewinnen. Letzterer Vorgang nun zeigt einen Weg zur stufenweisen Synthese der Verbindungen der Methanreihe. Cyanmethyl ist nämlich der Ester der Blausäure mit dem Methylalkohol und kann als solcher durch Einwirkung z. B. von  $\text{KCN}$  auf  $\text{CH}_3\text{J}$  (dieses aus  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ ) erhalten werden. Indem man nun obige Hydrolyse bis zum Ammoniumacetat ausführt, dann die Essigsäure frei macht und diese zum Methylalkohol

reduziert (S. 47), hat man offenbar in der homologen Reihe der Alkohole einen Schritt vorwärts getan und kann nun — mit Hilfe des Cyanäthyls — ebenso zur Propionsäure und zum Propylalkohol usw., fortschreiten. Diese Bildungsweise ist, wenn auch praktisch natürlich viel zu umständlich, so doch theoretisch sehr bedeutsam, da sie einen völlig sicheren Schluß auf die Konstitution der erhaltenen Stoffe gestattet. — Es ist gelegentlich die Vermutung geäußert worden, daß auch in der Natur „Cynsynthesen“ eine Rolle bei der ersten Bildung organischer Verbindungen auf Erden gespielt haben könnten (Pflüger); dafür läßt sich weiter der Umstand anführen, daß die Cyanverbindungen größtenteils leicht polymerisierbar sind. Doch sei hier nicht näher darauf eingegangen.

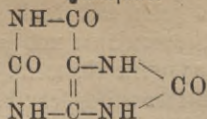
Betrachten wir nun noch kurz den Harnstoff und einige seiner Derivate. Harnstoff ist nach seiner Formel das (zweifache) Amid der Kohlensäure  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  und zerfällt demnach durch Hydrolyse in  $\text{CO}_2$  und  $2 \text{NH}_3$ . Dieser Zerfall spielt sich beim Faulen tierischer Ausscheidungen ab, daher der bekannte Ammoniakgeruch. Im Organismus bildet Harnstoff — wenigstens bei fleischfressenden Tieren und beim Menschen — das Endprodukt der Dissimilation, d. h. des Abbaues der Stickstoffverbindungen. Ein Erwachsener scheidet durch die Nieren täglich etwa 40 g in 2 — 3 prozentiger Lösung aus. Neben ihm sind im Harn andere verwickeltere Derivate des Harnstoffes enthalten, die wieder mit gewissen Bestandteilen der Fleischflüssigkeit in nahem Zusammenhang stehen. Die wichtigste Verbindung dieser Art ist die

Harnsäure, die im menschlichen Harn normalerweise nur in Spuren enthalten ist, in dem der Vögel und Schlangen jedoch in größerer Menge vorkommt. Geschieht in der menschlichen Niere ihr Zerfall nicht in ausreichender Weise, so kommt es zu schweren Krankheitserscheinungen, indem sich die schwerlösliche Harnsäure an allerlei Stellen absetzt („Harnsaure Diathese“: Gicht, Nierensteine, Blasensteine). Nahe verwandt mit der Harnsäure ist das Xanthin, die Stammsubstanz der beiden „Alkaloide“ Thein oder Kaffein und Theobromin. Alle diese Stoffe sowie noch zahlreiche andere sind Abkömmlinge des Purins, einer von E. Fischer zuerst nur hypothetisch eingeführten, dann auch wirklich dargestellten Stammsubstanz mit einer eigentümlichen Doppelringbildung, die in folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommt

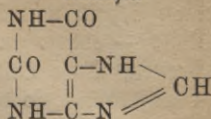
## Purin



## Harnsäure



## Xanthin



Man kann jedoch — und das entspricht den verwandtschaftlichen Beziehungen der Stoffe besser — die Harnsäure auch auffassen als entstanden durch Vereinigung von zwei Molekeln Harnstoff (1, 2, 3 und 7, 8, 9) mit einer dreigliedrigen C=Kette (4, 5, 6); das Xanthin und Purin sind dann Reduktionsprodukte der Harnsäure. Theobromin, das Alkaloid des Kakaos, ist 3,7 Dimethylxanthin, Kaffein ist 1,3,7, — Trimethylxanthin. — Der Harnstoff bildet in ähnlicher Weise leicht Verbindungen mit organischen Säuren, indem deren CO · OH Gruppen mit den NH<sub>2</sub> Gruppen des Harnstoffs unter H<sub>2</sub>O-Austritt sich vereinigen. So entsteht beispielsweise aus der Malonsäure COOH—CH<sub>2</sub>—COOH das „Ureid“ CH<sub>2</sub> <  $\begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array}$  > CO, die sog. Barbitursäure. Sauer sind hier, wie in der Harnsäure die H in den NH-Gruppen, welche den CO benachbart sind (vgl. Saccharin). Diäthylbarbitursäure ist das bekannte Schlafmittel Veronal. Zu dem gleichen Zweck dienen auch andere Harnstoffderivate.

Kaffein und Theobromin sind in größeren Mengen Herzgifte. Den betreffenden Getränken verleihen die kleinen darin enthaltenen Mengen die anregende Wirkung. Man genießt dieselben jedoch viel weniger deswegen, als vielmehr wegen des aromatischen Geruchs und Geschmacks anderer in den betreffenden Pflanzenteilen enthaltenen oder durch das „Brennen“ darin entstehenden flüchtigen Substanzen von bislang unbekannter Zusammensetzung, ganz ähnlich wie wir ja auch die Zigarren nicht des Nikotins wegen rauchen, sondern hauptsächlich wegen der durch die Hitze sich entwickelnden, aromatisch riechenden Stoffe. Diese sämtlich festzustellen und danach etwa „künstlichen Kaffee oder Tee“ oder „Zigarrenersatz“ aus Stroh und Teer zu fabrizieren, wird wohl so bald nicht zur Ausführung kommen.

Überhaupt werden wir bei aller Hochachtung vor den glänzenden Ergebnissen der Wissenschaft uns nicht verhehlen dürfen, daß wir wohl einzelne besonders hervorstechende und wichtige, in größeren Mengen vorhandene Stoffe, wie Tonon, Vanillin, Chinin, Zimtaldehyd, Indigo u. a.

untersuchen und gegebenenfalls synthetisch darstellen können, daß wir aber schwerlich jemals jene feinen Mischungen völlig genau nachzuahmen imstande sein werden, in denen die Natur uns diese Stoffe bietet. Vanillin ist doch noch nicht dasselbe wie Vanille, Jonon kein absolut naturgetreuer Veilchenduft, wie ihn uns das blühende Veilchen liefert, und Cumarinlösung in Wein keine Maibowle.

Im stillen Laboratorium der Pflanze entstehen alle diese, von uns mit unendlicher Mühe nachgemachten Dinge spielend und mühelos. Je tiefer wir in dieses Laboratorium hineinblicken, um so unbegreiflicher wird uns dieses Gleichgewicht der zahllosen chemischen Kräfte, die da durch- und ineinander nach einem bestimmten Plane arbeiten, und wir fangen an zu begreifen, daß das eigentliche Problem des Lebens erst da beginnt, wo die Chemie mit ihrer Aufgabe fertig ist.

### Tabelle der genannten Elemente und Gruppen.

a) Elemente	Zeichen	Vertigleit	Atomgewicht (abgerundet)
Aluminium . . . . .	Al	III	27
Blei, Plumbum . . . . .	Pb	II	206
Brom . . . . .	Br	I	80
Calcium . . . . .	Ca	II	40
Chlor . . . . .	Cl	I	35,4
Eisen, Ferrum . . . . .	Fe	II, III (IV)	56
Fluor . . . . .	Fl	I	19
Gold, Aurum . . . . .	Au	III	197
Jod . . . . .	J	I	127
Kalium . . . . .	K	I	39
Kohlenstoff, Carbo . . . . .	C	IV	12
Kupfer, Cuprum . . . . .	Cu	II	63
Lithium . . . . .	Li	I	7
Magnesium . . . . .	Mg	II	24
Natrium . . . . .	Na	I	23
Phosphor . . . . .	P	III, V	31
Sauerstoff, Oxygenium . . . . .	O	II	16
Schwefel . . . . .	S	II (IV, VI)	32
Silber, Argentum . . . . .	Ag	I	108
Silizium (Kiesel) . . . . .	Si	IV	28
Stickstoff, Nitrogenium . . . . .	N	III, V	14
Wasserstoff, Hydrogenium . . . . .	H	I	1
Zink . . . . .	Zn	II	65
Zinn, Stannum . . . . .	Su	IV	119

b) Gruppen	Formel und Strukturformel	Wertigkeit
Hydroxyl (Oxy) .	$\text{OH d. h.} - \text{O} - \text{H}$	I
Methyl . . . . .	$\text{CH}_3 = -\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	I
Äthyl . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5 = -\text{CH}_2 - \text{CH}_3$	I
Normal-Propyl .	$\text{C}_3\text{H}_7 = -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	I
Iso-Propyl . . .	$\text{C}_3\text{H}_7 = -\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	I
n-Butyl . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9 = -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	I
Tertiär-Butyl . .	$\text{C}_4\text{H}_9 = -\text{C} (\text{CH}_3)_3$	I
Phenyl . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5 = \text{Benzol minus 1 H}$	I
Cyan . . . . .	$\text{CN} = -\text{C} \equiv \text{N}$	I
Aldehydgruppe . .	$\text{CHO} = -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$	I
Ketogruppe . . . .	$\text{CO} = -\text{CO}-$	II
Karboxyl . . . . .	$\text{CO}_2\text{H} = -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array}$	I
Sulfogruppe . . .	$\text{SO}_3\text{H} = -(\text{SO}_2) - \text{OH}$	I
Ammonium . . . .	$\text{NH}_4 = -\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	I
Amid . . . . .	$\text{NH}_2 = -\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	I
Nitro- . . . . .	$\text{NO}_2 = -\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$	I
N <sub>3</sub> o- . . . . .	$\text{N}_2 = -\text{N} = \text{N}-$	II

Alkohol-  
RadikaleSäure-  
gruppe



## Register.

- Abderhalden 72  
 Abwehrfermente 72  
 Adrenalin 101  
 Acetaldehyd 46  
 Acetomid 67, 70, 80  
 Acethlen 41, 73  
 Aceton 51  
 Afrose 60  
 Äpfelsäure 55  
 Äthan 40, 44  
 Äther 45  
 Ätherische Öle 95  
 Äthylen 42, 44  
 Äthylgruppe 44  
 Ätzkali, Ätznatron 9, 16  
 Aktivität, optische 62  
 Alanin 67  
 Albumine 69  
 Albumosen 69  
 Aldehyd(e) 46, 48, 81  
 Alizarin 87  
 Alkalien 9  
 Alkaloide 98  
 Alkohol(e) 43, 50, 81  
 Amidoverbindungen 65, 79  
 Amidoazoverbindungen 92  
 Amidosäuren 67  
 Amine 66  
 Ammoniak 8, 20  
 Ammonium 21  
 Analyse 4, 13  
 Anhydridbildung 19, 32, 44, 47  
 Anilin 79, 88, 94  
 Anilinfarben 79, 88  
 Anthracen 86  
 Anthrachinon 87  
 Anthrazit 7  
 Antifebrin 80  
 Antipyrin 80  
 Antitoxine 72  
 Apomorphin 99  
 Arfine 91  
 Aromat. Verbindungen 35, 73  
 Asparagin, -säure 67  
 Aspirin 82  
 Assimilation 5, 23, 37, 49  
 Asymmetr. C-Atom 64  
 Atmung 5, 9  
 Atom und Molekül 10, 11  
 Atomgewichte 13  
 Atropin 99  
 Azofarbstoffe 90  
 Baeyer 93  
 Bakterien 22, 73  
 Barbitursäure 104  
 Basen 16  
 Behring 72  
 Benzaldehyd 81  
 Benzin 38, 40, 76  
 Benzoesäure 81  
 Benzol 74, 76  
 Benzopurpurin 92  
 Benzylalkohol 81  
 Bernstein 98  
 Bernsteinsäure 55  
 Biebricher Scharlach 92  
 Birnenäther 51  
 Bismarckbraun 92  
 Blattgrün 5, 10, 23, 50, 72  
 Blausäure 102  
 Blut, -farbstoff 70, 72  
 Borneol 97  
 Brenzcatechin 78  
 Brom 27  
 Brucin 99  
 Buchner 59  
 Butan 40, 51  
 Butlerow 49  
 Buttersäure 52  
 Butylalkohole 50, 51  
 Calcium 8  
 Calciumcyanamid 42, 102  
 Calciumkarbid 41  
 Chem. Verbindung 4, 12  
 Chevreul 53  
 Chilisalpeter 21 f.  
 Chinabasen 99  
 Chinin 100  
 Chinolin 100  
 Chlor 8  
 Chloral, -hydrat 47  
 Chloroform 45  
 Chlorophyll 5, 10, 23, 50  
 Cholin 67  
 Claus'sche Benzolformel 74, 86  
 Cumarin 84  
 Cumarinsäure 83  
 Cyan 102  
 Cyankalium 101  
 Cymol 77, 95  
 Cytisin 99  
 Dalton 14  
 Destillation, fraktionierte 38, 74  
 — trodene 7  
 Dextrin 58  
 Diastase 58  
 Diazoverbindungen 91  
 Dimethylanilin 80, 89

- Drehvermögen,  
   optisches 62  
 Düngung 9, 22  
 Dynamit 54  
  
**Ehrlich** 72, 91  
 Eisen 9  
 Eiweißstoffe 22, 36, 68  
 Elemente 3, 15  
 Enzyme 58, 68, 69, 72  
 Ergotin 99  
 Essigäther 46  
 Essigsäure 25, 45  
 Ester 44  
 (Sjo)=Eugenol 82  
  
**Fermente** s. Enzyme  
 Fette 53  
 Fettkörper 34, 37  
 Fischer, Emil 26, 59,  
   65, 68, 70, 103  
 Fleischgifte 66  
 Fleischmilchsäure 61, 63  
 Fluor 27  
 Fluorescein 90  
 Formaldehyd 25, 48  
 Formalin, Forman 49  
 Formeln 13  
 Friedländer 94  
 Fruchtzucker 59  
 Fuchsin 88  
 Fuselöl 51  
  
**Gärung** 43, 51, 58  
 Gärungsmilchsäure 55,  
   61, 63  
 Galaktose 61  
 Gallussäure 83  
 Geranial, Geraniol 96  
 Gerbsäuren 83  
 Glukoside 82  
 Glycerin 52  
 Glykoll 67, 70  
 Glykol 52  
 Glykolsäure 54, 67  
 Grenzkohlenwasserstoffe  
   39  
 Griess 91  
  
 Grubengas 41  
 Guajakol 78  
  
**Hämoglobin** 10, 72  
 Härten der Fette 53  
 Harnsäure 103  
 Harnstoff 102  
 Harze 98  
 Hefepilze 43, 71  
 Heliotropin 82  
 Heterozyklische Ver-  
   bindungen 85, 98  
 Hexan 40, 61  
 van't Hoff 61  
 Holzessig 8, 46, 47  
 Holzgeist 48  
 Holzkohle 8  
 Holzteer 77, 78  
 Homologe Reihen 39  
 Hydrastin 99  
 Hydratbildung 32  
 Hydrochinon 78  
 Hydrolyse 32, 44, 56,  
   58, 60, 69, 102  
 Hydroxylgruppe 31  
 Hyoschamin 99  
  
**Immunität** 72  
 Indoxyl 93  
 Ionon, Ixon 97  
 Isobutan 40  
 Isobutter Säure 52  
 Isoeugenol 82  
 Isomarin 25, 33, 39,  
   60, 75  
 Isopren 98  
 Isopropylalkohol 50  
 Isopropyl-p-Methyl-  
   benzol 77  
  
**Jod** 27, 45  
 Jodwasserstoffsäure 28,  
   66  
 Jodmethyl 66, 102  
 Jodoform 45  
  
**Kaffein** 103  
 Kalilauge 9  
  
 Kalijalze 9  
 Kalium 8  
 Kalk 9, 32  
 Kalstickstoff 23, 42, 102  
 Kämpfer 57, 97  
 Karbid 41, 102  
 Karbolsäure 77  
 Karborhylgruppe 46  
 Kasein 69  
 Katalyse 46, 58  
 Kautschuk 98  
 Kékulé 30, 74  
 Ketone 51  
 Kieselsäure 10  
 Kleber 69  
 Kleesalz 55  
 Knöllchenbakterien 22  
 Kochsalz 8, 17  
 Kodein 99  
 Kognak 43  
 Kohlehydrate 55  
 Kohlendioxyd 5, 19, 23  
 Kohlen Säure 5, 19, 32, 50  
 Kohlenstoff,  
   =verbindungen 7, 32  
 Kohlenwasserstoffe 33, 37  
 Kofain 99, 101  
 Kollodium 56  
 Komplement 66  
 Kondensierte Ringe 85  
 Kongorot 92  
 Konigerin 82  
 Koniin 99, 101  
 Konstitutionsformeln  
   30  
 Kreolin 77  
 Kreosol 78  
 Kresole 77  
 Kristallformen, ent-  
   gegengesetzte 61  
 Kunstseide 57  
  
**Ladmus** 16  
 Ladenburg 75, 101  
 Le Bel 61  
 Lecithin 66  
 Leder 83  
 Leichengifte 66

- Leim 68, 83  
 Leuchtgas 8, 11, 42  
 Leucin 67  
 Ligroin 38, 40  
 Limonen 96  
 Linalool 96  
 Luft 5, 22  
 Lyjol 77
- Magnesium** 9, 10  
 Malonsäure 104  
 Malachitgrün 89  
 Malz 58  
 Mannit 60  
 Mauvein 88  
 Mehrwertige Alkohole 51  
 Menthol, Menthon 96  
 Methan 40  
 Methylalkohol 48  
 Methylgruppe 39, 48  
 Methylviolett 89  
 Milchsäure 25, 55, 63, 67, 69  
 Milchzucker 61  
 Molekel 10  
 Molekulargewicht 13, 15, 25  
 Morphin 99  
 Moschus, künstl. 79  
 Multiple Proportionen 14
- Nährhefe** 71  
 Nährsalze 9  
 Naphthalin 86  
 Naphthionsäure 87  
 Naphthole 86  
 Naphtholorange 92  
 Narkotin 99  
 Natrium 8  
 Natronlauge 9  
 Neutralisation 17  
 Nikotin 99  
 Nitrobakterien 22  
 Nitrobenzol 78  
 Nitroglyzerin 54  
 Nitrotoluol 79
- Normale Kohlenstoff-  
 fetten 39  
 Novolain 101
- Olein, Oleinsäure** 53  
 Opiumbasen 99  
 Organische Verbindungen 4, 19, 24, 32  
 Oxalsäure 54  
 Oxaminsäure 72  
 Oxyd, Oxydation 6  
 Oxygruppe 31
- Palmitin-, -säure** 53  
 Pantopon 99  
 Papaverin 99  
 Pararosanilin 89  
 Pentan 40  
 Pepsin 72  
 Peptone 70  
 Berlinsche Synthese 70  
 Periodisches System 15  
 Petroleum 37  
 Petroleumäther 38, 40  
 Phenacetin 80  
 Phenol(e) 77  
 Phenolphthalein 89  
 Phenylgruppe 77  
 Phenylalkohol 94  
 Phosphine 91  
 Phosphor-, -säure 8, 68  
 Phthaleine 90  
 Phthalsäuren 81, 90  
 Pikrinsäure 79  
 Pilokarpin 99  
 Pinen 97  
 Piperidin Piperin 101  
 Piperonal 82  
 Polarisation 62  
 Polymerie 25, 49, 73  
 Polypeptide 71  
 Polyjaccaride 59  
 Ponceaurot 92  
 Pottasche 19  
 Propan 44  
 Propionsäure 52  
 Propylalkohole 50  
 Proteine 68
- Protoplasma 26, 73  
 Pseudoionon 96  
 Purpur 94  
 Purpurin 87  
 Pyramidon 80  
 Pyridin 100  
 Pyrogallol 78
- Reduktion** 6, 12, 50, 53  
 Resorcin 78  
 Rhodamin 90  
 Riechstoffe 94  
 Rohrzucker 60  
 Rosanilin 88  
 Rübenzucker 60
- Saccharide** 59  
 Saccharin 84  
 Säuren 6, 16, 46, 52, 81  
 Säureamide 67, 70, 80, 84  
 Salizylsäure 82  
 Salmiak, Salmiakgeist 20  
 Salpeter 6, 21  
 Salpetersäure 21, 31, 54, 56, 78  
 Salpetrige Säure 22, 91  
 Salvarsan 91  
 Salze 16  
 Salzsäure 8, 13, 17  
 Sauerstoff 5  
 Schießbaumwolle 56  
 Schmiröl 38  
 Schwefel, Schwefel-  
 säure 8, 68  
 Seide, künstliche 57  
 Seifen 54  
 Silicium 10  
 Soda 19  
 Sprengstoffe 22, 54, 56, 79  
 Stärke 50, 58  
 Status nascendi 12  
 Stearin-, -säure 53  
 Steinkohlen 7  
 Steinkohlenteer 8, 73  
 Stereoisomerie 65

- |                            |                         |                          |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Stickstoff 5, 20           | Rhein 103               | Verbindungsgesetze 4,    |
| Stickstoffassimilation 22, | Theobromin 103          | 14, 27                   |
| 72                         | Toluidine 79            | Veronal 104              |
| Stoff 3                    | Toluol 76               |                          |
| Strukturformeln 30         | Toxine 72               | Wachs 54                 |
| Strychnin 99               | Traubensäure 63         | Wallach 95               |
| Sulfo Säuren 84            | Traubenzucker 25, 43,   | Wasser 4, 12, 17, 32     |
| Sumpfgas 41                | 50, 56, 59, 82          | Wasserstoff 4, 6, 12, 18 |
| Suprarenin 101             | Trimethylamin 66        | Weinsäure 55, 61, 63     |
| Synthesen 4, 24, 26, 35,   | Trinitrotertiärbuthyl-  | Wertigkeit 27            |
| 41, 49, 59, 70, 72,        | toluol 79               | Willstätter 72           |
| 83, 87, 93, 95, 97,        | Trinitrotoluol 79       | Wöhler 102               |
| 98, 101, 102, 103          | Trinitrophenol 79       |                          |
|                            | Triphenylmethan 88      | Xanthin 103              |
| Tannin 83                  | Trotyl 79               |                          |
| Teer, Steinkohlen- 8, 73   | Tyrosin 83              |                          |
| — Holz- 8, 73, 77, 78      |                         | Zellstoff 55             |
| — =farben 88               | Valenz 27               | Zelluloid 57             |
| Terpene 94                 | Valeriansäure 52        | Zellulose 55             |
| Terpentin, =öl 95          | Vanillin 81             | Zimtsäure 83             |
| Tertiärer Butylalkohol     | Vaseline 38             | Zinn 6, 18               |
| 51                         | Veratrin 99             | Zitronenöl 96            |
| Tetramethylammo-           | Verbrennung 5, 19, 24   | Zucker 59                |
| niumhydroxyd 66            | Verbindung, chem. 4, 12 | Zymase 59                |

Von demselben Verfasser erschien:

**Einführung in die allgemeine Chemie.** Mit 24 Figuren.  
(ANuG. Bd. 582.) Geh. M. 1.20, geb. . . . . M. 1.50

Ohne besondere Vorkenntnisse vorauszusetzen, werden die dem Aufbau und der Umwandlung der Stoffe zugrunde liegenden allgemeinen Gesetze in knapper und leicht faßlicher Darstellung entwickelt. Verbindungsgesetze, Molekular- und Atomtheorie, periodisches System, kinetische Wärmetheorie und Aggregatzustände sowie die Theorie der Lösungen bilden den ersten Hauptteil. Massenwirkungsgesetz und chemisches Gleichgewicht leiten zur chemischen Energetik über, die sich weiterhin in Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie gliedert. Den Anschluß bildet ein Ausblick in die neuesten Forschungen über den Bau der Materie.

**Einführung in die anorganische Chemie.** (ANuG. Bd. 598.)  
Geh. M. 1.20, geb. . . . . M. 1.50

**Vorlesungen über chemische Atomistik.** Von weil. Prof.  
Dr. W. F. Hinrichsen. Mit 7 Abb. und 1 Tafel. Geh. M. 7.—

**Das chemische Gleichgewicht auf Grund mechan. Vorstellungen.** Von Prof. H. v. Jüptner. Mit 60 Fig. M. 11.—, geb. M. 12.50

**Stereochemie.** Die Lehre von der räumlichen Anordnung der  
Atome im Molekül. Von Dr. L. Mamlock. Mit 58 Fig. Geh. M. 5.—

**Die Erscheinungsformen der Materie.** Vorles. über Kolloid-  
chemie von Prof. Dr. V. Kohlschütter. Geh. M. 7.—, geb. M. 8.—

**Radioaktivität.** Von Prof. Dr. Stefan Meyer und Prof. Dr.  
Egon von Schweidler. Mit 87 Abb. Geh. M. 22.50, geb. M. 24.—

**Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesond. der wäßrigen  
Lösungen. Methoden, Resultate u. chem. Anwendungen.** Von Dr.  
F. Kohlrausch, weil. Präsident der physikal.-techn. Reichsanstalt  
u. Prof. Dr. L. Holborn, Direktor bei d. physikal.-techn. Reichs-  
anstalt. 2., verm. Aufl. Mit Fig. i. T. u. 1 Tafel. M. 7.50, geb. M. 8.75

**Chemische Technologie.** Grundlagen, Arbeitsverfahren u. Er-  
zeugn. d. chem. Technik. Unt. Mitw. zahlr. Fachleute bearbeitet  
von Prof. Dr. R. Sachße. 2. Aufl. Mit 96 Abb. Geh. M. 3.60

**Vorbereitungsbuch f. d. Experimentalunterricht in Chemie.**  
V. Prof. Dr. K. Scheid. M. 233 Fig. u. zahlr. Tab. M. 13.—, geb. M. 14.—

**Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben.** Von Prof.  
Dr. G. Kümmell. Mit 24 Fig. Geh. M. 1.60, geb. . . M. 2.—

**Chemisches Experimentierbuch.** Von Prof. Dr. K. Scheid.  
2 Teile. I. Teil. 3. Auflage. M. 3.—. II. Teil . . . . M. 3.—

Teuerungszuschlag auf sämtl. Preise 30% einschließl. 10% der Buchhandlung

**Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin**

# CHEMIE

Unter Redaktion von †E. v. Meyer

## Allgemeine Kristallographie und Mineralogie

Unter Redaktion von Fr. Rinne

(Die Kultur der Gegenwart. Herausgegeben von Prof. Paul Hinneberg.) Mit 53 Abbildungen. Lex.-8. 1913.

Geh. M. 18.—, in Leinwand geb. M. 20.—, in Halbfranz geb. M. 26.—  
Teuerungszuschlag 30% einschließlich 10% Zuschlag der Buchhandlung

Inhaltsübersicht: Entwicklung der Chemie von Robert Boyle bis Lavoisier (1660–1793): †E. v. Meyer.— Die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert durch Begründung und Ausbau der Atomtheorie: †E. v. Meyer. — Anorganische Chemie: C. Engler und L. Wöhler. — Organische Chemie: O. Wallach. — Physikalische Chemie: R. Luther und W. Nernst. — Photochemie: R. Luther. — Elektrochemie: M. Le Blanc. — Beziehungen der Chemie zur Physiologie: A. Kossel. — Beziehungen d. Chemie zum Ackerbau: †O. Kellner u. H. Immendorf. — Wechselwirkungen zwischen der chemischen Forschung und der chemischen Technik: O. Witt. — Allgemeine Kristallographie und Mineralogie: Fr. Rinne.

„Der Band Chemie umfaßt eine Reihe gut, zum Teil ausgezeichnet geschriebener Einzeldarstellungen der chemischen Teilgebiete, er bringt ein sehr großes zuverlässiges Tatsachenmaterial und schildert die heute in der chemischen Wissenschaft geltenden Hypothesen und Theorien. Wer sich als Laie einen Einblick in die Chemie verschaffen oder als Chemiker einen raschen Überblick über benachbarte Arbeitsgebiete gewinnen will, der wird das Buch mit größtem Nutzen lesen.“

(Zeitschrift für angewandte Chemie.)

„Wer einmal die Haupttatsachen der Chemie in ihrem Zusammenhang und in ihrer Bedeutung nach dem neuesten Stande unseres Wissens überblicken möchte, der lese in diesem Werke. Und wäre er selbst Chemiker, so wird er so vieles unter ganz neuen Gesichtspunkten, so völlig losgelöst vom Ballast der üblichen Lehrbuchchemie behandelt, so eigenartig dargestellt und doch so harmonisch zu einem Ganzen gefügt finden, daß auch er mit großem Genusse darin lesen wird. Für den Lehrer der Chemie bildet das Buch eine wahre Fundgrube von Anregungen für seinen Unterricht in wissenschaftlicher und in methodischer Hinsicht.“

(Unterrichtsblätter für Mathematik und Naturwissenschaften.)

---

Verlag von B. G. Teubner in Leipzig und Berlin

# Aus Natur und Geisteswelt

Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher  
Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens

Jeder Band ist  
einzeln käuflich



Gebunden M. 1.20,\*  
gebunden M. 1.50\*

Verlag B. G. Teubner in Leipzig und Berlin

Verzeichnis der bisher erschienenen Bände innerhalb der Wissenschaften alphabetisch geordnet  
Werke, die mehrere Bände umfassen, auch in einem Band gebunden erhältlich

## I. Religion, Philosophie und Psychologie.

**Ästhetik.** Von Prof. Dr. R. Hamann. 2. Aufl. (Bd. 345.)  
— **Einführung in die Geschichte der A.** Von Dr. S. Rohlf. (Bd. 602.)  
**Astrologie** siehe Stern Glaube.  
**Aufgaben u. Ziele d. Menschentums.** Von Prof. Dr. F. Unold. 4. Aufl. (Bd. 12.)  
**Bergion.** Heurl. d. Philosoph moderner Relia. Von Pfarrer Dr. E. Ott. (Bd. 480.)  
**Berkeley** siehe Locke, Berkeley, Hume.  
**Buddha.** Leben u. Lehre d. Buddha. Von Prof. Dr. H. Fischer. 3. Aufl., durchgef. von Prof. Dr. S. Lüders. Mit 1 Titelbild u. 1 Taf. (Bd. 109.)  
**Calvin, Johann.** Von Pfarrer Dr. G. Soden u. Dr. D. Dr. R. (Bd. 247.)  
**Christentum.** Aus der Periodezeit des Chr. B. Prof. Dr. J. Geffken. 2. A. (Bd. 54.)  
— **Vom Urchristentum z. Katholizismus.** B. Prof. Dr. S. Frhr. v. Soden. (690.)  
— **Christentum und Weltgeschichte seit der Reformation.** Von Prof. D. Dr. R. Sell. 2 Bde. (Bd. 297, 298.)  
— siehe Jesus, Mystik im Christentum.  
**Ethik.** Grundzüge der E. Mit bes. Berücksichtigung der pädagog. Probleme. Von E. Wentscher. (Bd. 397.)  
— **f. a. Aufg. u. Ziele, Sernaethik, Sittl. Lebensanschauungen, Willensfreiheit.**  
**Freimaurerei.** Die. Eine Einführung in ihre Anschauungswelt u. ihre Geschichte. Von Geh. Rat Dr. L. Keller. 2. Aufl. von Geh. Archivrat Dr. G. Schuster. (463.)  
**Griechische Religion** siehe Religion.  
**Handschriftenbeurteilung.** Die. Eine Einführung in die Bishol. d. Handschrift. Von Prof. Dr. G. Schneidemann. Mit 51 Handschriftenabbild. f. T. u. 1 Taf. 2., durchgef. u. erw. Aufl. (Bd. 514.)  
**Heidentum** siehe Mystik.  
**Hellenistische Religion** siehe Religion.  
**Herbarts Lehren und Leben.** Von Pastor D. Flügel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis Herbarts. (Bd. 164.)  
**Hume** siehe Locke, Berkeley, Hume.  
**Hypnotismus und Suggestion.** Von Dr. E. Trömer. 3. Aufl. (Bd. 199.)

**Jesuiten.** Die. Eine histor. Skizze. Von Prof. Dr. S. Boehmer. 4. Aufl. (Bd. 49.)  
**Jesus.** Wahrheit und Dichtung im Leben Jesu. Von Kirchenrat Pfarrer D. Dr. P. Mehlhorn. 2. Aufl. (Bd. 137.)  
— **Die Gleichnisse Jesu.** Zugleich Anleitung zum quellenmäßigen Verständnis der Evangelien. Von Prof. Dr. Dr. S. Weinel. 4. Aufl. (Bd. 46.)  
**Israelitische Religion** siehe Religion.  
**Isak, Zimmanuel.** Darstellung und Würdigung. Von Prof. Dr. D. Kälve. 4. Aufl. besg. v. Prof. Dr. A. Meißner. Mit 1 Bildnis Isaks. (Bd. 146.)  
**Kirche** f. Saat u. Kirche.  
**Kriminalpsychologie** f. Psychologie d. Verbrechens, Handschriftenbeurteilung.  
**Lebensanschauungen** f. Sittliche L.  
**Locke, Berkeley, Hume.** Die großen engl. Philos. Von Oberlehrer Dr. P. Thormeyer. (Bd. 481.)  
**Logik.** Grundriss d. L. Von Dr. R. F. Grau. (Bd. 637.)  
**Luther, Martin.** L. u. d. deutsche Reformation. Von Prof. Dr. W. Köhler. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis Luthers. (Bd. 515.)  
— **f. auch** Von L. zu Bismarck Abt. IV.  
**Mechanik d. Geisteslebens.** Die. B. Geh. Medizinalrat Direktor Prof. Dr. M. Berworn. 4. Aufl. Mit Fig. (Bd. 200.)  
**Mission.** Die evangelische Geschichte. Arbeitsweise. Scutiger Stand. B. Pastor S. Baudert. (Bd. 406.)  
**Mystik in Deutschland u. Christentum.** B. Prof. Dr. E. v. Lehmann. 2. Aufl. B. B. v. durchgef. überleb. v. Anna Grundtvig geb. Quittenbaum. (Bd. 217.)  
**Mythologie.** Germanische. Von Prof. Dr. F. von Regelein. 2. Aufl. (Bd. 95.)  
**Naturphilosophie.** Die moderne. B. Priv.-Doz. Dr. F. M. Berworn. (Bd. 491.)  
**Natalina und seine Geschichte.** Von Prof. Dr. S. Frhr. v. Soden. 3. Aufl. Mit 2 Kart., 1 Plan und 6 Ansichten. (Bd. 6.)  
— **B. u. f. Kultur in 5 Jahrtausenden.** Nach d. neuest. Ausgrabn. u. Forschgn. dargestellt. von Prof. Dr. W. Thomsen. 2., neubearb. Aufl. M. 37 Abb. (260.)

\*) Hierzu Teuerungszuschläge des Verlags und der Buchhandlungen.



- Paulus, Der Apostel, u. sein Werk.** Von Prof. Dr. C. Vischer. (Bd. 309.)
- Philosophie, Die. Einführ. in d. Wissenschaft, ihr Wesen u. ihre Probleme.** V. Oberrealschuldir. S. Richter. 3. Aufl. (Bd. 186.)
- **Einführung in die Ph.** Von Prof. Dr. S. Richter. 4. Aufl. von Priv.-Doz. Dr. M. Brahn. (Bd. 155.)
- **Führende Denker. Geschichtl. Einleit. in die Philosophie.** Von Prof. Dr. F. Cohn. 3. Aufl. Mit 6 Bildn. (Bd. 176.)
- **Die Phil. d. Gegenw. in Deutschland.** V. Prof. Dr. O. Külpe. 6. Aufl. (41.)
- **Philosophisches Wörterbuch.** V. Oberlehrer Dr. P. Thormeyer. 2. Aufl. (Bd. 520.)
- Voetli.** Von Dr. R. Müller-Freienfels. (Bd. 460.)
- Psychologie, Einführ. i. d. Ps.** V. Prof. Dr. C. von Aster. Mit 4 Abb. (Bd. 492.)
- **Psychologie d. Kindes.** V. Prof. Dr. R. Gauv. 4. Aufl. M. 17 Abb. (213/214.)
- **Psychologie d. Verbrechens.** (Kriminalpsychol.) V. Strafanstaltsdir. Dr. med. P. Volliß. 2. Aufl. M. 5 Diagr. (Bd. 248.)
- **Einführung in die experiment. Psychologie.** Von Prof. Dr. R. Braunschhausen. Mit 17 Abb. i. T. (Bd. 434.)
- **s. auch Handschriftenbeurteilg., Hypnotismus u. Sugg., Mechanik d. Geistesleb., Voetli, Seele d. Menschen, Veranlag. u. Vererb., Willensfreiheit; Pädag. Abt. II. Reformation** siehe Calvin, Luther.
- Religion. Die Stellung der R. im Geistesleben.** Von Konsistorialrat Lic. Dr. P. Kalweit. 2. Aufl. (Bd. 225.)
- **Relig. u. Philosophie im alten Orient.** Von Prof. Dr. C. von Aster. (Bd. 521.)
- **Einführung in die allg. R.-Geschichte.** Von Prof. D. Dr. R. Beth. (Bd. 658.)
- **Die Religion der Griechen.** Von Prof. Dr. C. Samter. M. Bilderanhang. (Bd. 457.)
- **Sellenistisch-röm. Religionsgesch.** Von Hofpredig. Lic. A. Jacoby. (Bd. 584.)
- **Die Grundzüge der israel. Religionsgeschichte.** Von Prof. Dr. Fr. Giesebrecht. 3. Aufl. Von Prof. Dr. A. Bertholet. (Bd. 52.)
- **Religion u. Naturwissensch. in Kampf u. Frieden.** Ein geschichtl. Rückbl. Von Pfarrer Dr. A. Pfannkuche. 2. Aufl. (Bd. 141.)
- **Die relig. Strömungen der Gegenwart.** Von Superintendent D. A. S. Braack. 3. Aufl. (Bd. 66.)
- **s. a. Bergson, Buddha, Calvin, Christentum, Luther.**
- Roussau.** Von Prof. Dr. P. Henkel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)
- Schopenhauer, Seine Persönlichkeit, s. Lehre s. Bedeutg.** V. Oberrealschuldir. S. Richter. 3. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 81.)
- Seele des Menschen, Die.** Von Geh. Rat Prof. Dr. J. Rehmke. 4. Aufl. (Bd. 36.)
- **siehe auch Psychologie.**
- Sensualisth.** Von Prof. Dr. S. C. Timmerding. (Bd. 592.)
- Sinne d. Menschen, D. Sinnesorgane und Sinnesempfindungen.** Von Hofrat Prof. Dr. J. K. Kreibitz. 3., verbesserte Aufl. Mit 30 Abb. (Bd. 27.)
- Sittl. Lebensanschauungen d. Gegenwart.** Von Geh. Kirchenrat Prof. D. O. Kirn. 3. Aufl. durchgef. von Prof. D. Dr. O. Stephan. (Bd. 177.)
- **s. a. Ethik, Sensualisth.**
- Spencer, Herbert.** Von Dr. A. Schwarze. Mit 1 Bildnis. (Bd. 245.)
- Staat und Kirche in ihrem gegenseitigen Verhältnis seit der Reformation.** Von Pastor Dr. A. Pfannkuche. (Bd. 485.)
- Sternglaube und Sterndeutung. Die Geschichte u. d. Wesen der Astrologie.** Unter Mitw. von Geh. Rat Prof. Dr. R. Bezold dargestellt von Geh. Hofrat Prof. Dr. Fr. Boll. Mit 1 Sternkarte u. 20 Abb. (Bd. 638.)
- Suggestion s. Hypnotismus.**
- Testament, Das Alte, seine Geschichte und Bedeutung.** Von Prof. Dr. P. Thomßen. (Bd. 609.)
- **Neues.** Der Text d. N. T. nach seiner geschichtl. Entwickl. Von Div.-Pfarrer A. Pott. Mit Taf. 2. Aufl. (Bd. 134.)
- Theologie, Einführung in die Theologie.** Von Pastor M. Cornils. (Bd. 347.)
- Urchristentum** siehe Christentum.
- Veranlagung u. Vererbung. Geistige.** V. Dr. phil. et med. G. Sommer. (Bd. 512.)
- Westanschauung, Griechische.** Von Prof. Dr. M. Bundt. 2. Aufl. (Bd. 329.)
- Westanschauungen, D., d. groß. Philosophen der Neuzeit.** Von Prof. Dr. L. Busse. 6. Aufl., hrsg. v. Geh. Hofrat Prof. Dr. R. Falkenberg. (Bd. 56.)
- Weltentstehung. Entsteh. d. W. u. d. Erde nach Sage u. Wissenschaft.** Von Prof. Dr. M. B. Weinstein. 2. Aufl. (Bd. 223.)
- Weltuntergang, Untergang der Welt und der Erde nach Sage und Wissenschaft.** V. Prof. Dr. M. B. Weinstein. (Bd. 470.)
- Willensfreiheit. Das Problem der W.** Von Prof. Dr. G. F. Livy. (Bd. 383.)
- **s. a. Ethik, Mechan. d. Geistesleb., Psychol.**

## II. Pädagogik und Bildungswesen.

- Amerikanisches Bildungswesen** siehe Techn. Hochschulen, Universitäten.
- Berufswahl, Begabung u. Arbeitsleistung in ihren gegenseitigen Beziehungen.** Von W. F. Ruttman. M. 7 Abb. (Bd. 522.)
- Bildungswesen, D. deutsche, in s. geschichtlichen Entwicklung.** Von Prof. Dr. Fr. Paulsen. 3. Aufl. Von Prof. Dr. W. Münch. M. Bildn. Paulsens. (Bd. 100.)
- **s. auch Volksbildungswesen.**



Erziehung. G. zur Arbeit. Von Prof. Dr. Ebb. Lehmann. (Bd. 459.)  
— Deutsche G. in Haus u. Schule. Von Rektor J. Lews. 3. Aufl. (Bd. 159.)  
— siehe auch Großstadtpädagogik.  
Fortbildungsschulwesen, Das deutsche. Von Dir. Dr. F. Schilling. (Bd. 256.)  
Fröbel, Friedrich. Von Dr. Joh. Prätor. Mit 1 Tafel. (Bd. 82.)  
Großstadtpädagogik. V. Rektor J. Lews. (Bd. 327.)  
— siehe Erzieh., Schulkämpfe d. Gegenwart.  
Handschriftenbeurteilung, Die. Eine Einföhr. in die Psychol. der Handschrift. V. Prof. Dr. G. Schneidemann. Mit 51 Handschriftennachbild. i. T. u. 1 Taf. 2., durchgef. u. erw. Aufl. (Bd. 514.)  
Herbarts Lehren und Leben. Von Pastor O. Flügel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis Herbarts. (Bd. 164.)  
Hilfsschulwesen, Vom. Von Rektor Dr. V. Haennel. (Bd. 73.)  
Hochschulen f. Techn. Hochschulen u. Univ. Jugenpflege. Von Fortbildungsschullehrer B. Wiemann. (Bd. 434.)  
Leibesübungen siehe Abt. V.  
Mädchenschule, D. höhere, in Deutschland. V. Oberlehrerin M. Martin. (Bd. 65.)  
Mittelschule f. Volkssch. u. Mittelschule.  
Pädagogik, Allgemeine. Von Prof. Dr. Th. Ziegler. 4. Aufl. (Bd. 33.)  
— Experimentelle P. mit bes. Rücksicht auf die Erzieh. durch die Tat. Von Dr. W. V. Bay. 3., verb. Aufl. Mit 6 Textabbildungen. (Bd. 224.)  
— f. Erzieh., Großstadtpäd., Handschriftenbeurteilung, Psychol., Veranlag. u. Vererb. Abt. I.

Verställozzi. Leben und Ideen. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. Natorp. 3. Aufl. Mit Bildn. u. 1 Briefsamml. (Bd. 250.)  
Rousseau. Von Prof. Dr. P. Henkel. 2. Aufl. Mit 1 Bildnis. (Bd. 180.)  
Schule siehe Fortbildungs-, Hilfsschulwesen, Techn. Hoch-, Mädch., Volksschule, Univ. Schulhygiene. Von Prof. Dr. E. Burckhardtstein. 3. Aufl. M. 33 Fig. (Bd. 96.)  
Schulkämpfe der Gegenwart. Von Rektor J. Lews. 2. Aufl. (Bd. 111.)  
— siehe Erziehung, Großstadtpäd.  
Student, Der Leipziger, von 1409 bis 1909. Von Dr. W. Bruchmüller. Mit 25 Abb. (Bd. 273.)  
Studententum, Geschichte des deutschen St. Von Dr. W. Bruchmüller. (Bd. 477.)  
Techn. Hochschulen in Nordamerika. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Müller. M. zahlr. Abb., Karte u. Lagepl. (190.)  
Universität, über Universitäten u. Universitätsstud. V. Prof. Dr. Th. Ziegler. Mit 1 Bildn. Humboldts. (Bd. 411.)  
— Die amerikanische u. V. Prof. Ph. D. E. D. Perry. Mit 22 Abb. (Bd. 206.)  
Unterrichtswesen, Das deutsche, der Gegenwart. Von Geh. Studienrat Oberrealschuldir. Dr. K. Knabe. (Bd. 299.)  
Volksschulwesen, Das moderne. Von Stadtbibl. Dr. G. Fris. Mit 14 Abb. (Bd. 266.)  
Volkss- und Mittelschule, Die preussische, Entwicklung und Ziele. Von Geh. Reg.-Rat Schulrat Dr. A. Sachse. (Bd. 432.)  
Zeichenkunst. Der Weg zur 3. Ein Buchlein für theoretische u. praktische Selbstbildung. Von Dr. E. Weber. 2. Aufl. Mit 81 Abb. und 1 Farbtaf. (Bd. 430.)

### III. Sprache, Literatur, Bildende Kunst und Musik.

Architektur siehe Baukunst und Renaissancearchitektur.  
Ästhetik. Von Prof. Dr. R. Hamann. 2. Aufl. (Bd. 345.)  
— siehe auch Poetik u. Abt. I.  
Baukunst, Deutsche B. im Mittelalter. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. I. Von d. Anf. b. z. Ausgang d. roman. Baukunst. 4. Aufl. Mit 42 Abb. i. T. u. auf 1 Doppeltafel. II. Gotik u. „Spätgotik“. 4. Aufl. Mit zahlr. Abb. (Bd. 8/9.)  
— Deutsche Baukunst seit d. Mittelalter b. z. Ausg. d. 18. Jahrh. Renaissance, Barock, Rokoko. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Matthaei. 2. Aufl. Mit Abb. u. Tafeln. (Bd. 326.)  
— Deutsche B. im 19. Jahrh. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit 35 Abb. (Bd. 453.)  
— siehe auch Renaissancearchitektur.  
Beethoven siehe Haydn.

Bildende Kunst, Bau und Leben der b. R. Von Dir. Prof. Dr. Th. Volbehr. 2. Aufl. Mit 44 Abb. (Bd. 68.)  
— siehe auch Baukunst, Griech. Kunst, Impressionismus, Kunst, Maler, Malerei, Stile.  
Björnson siehe Ibsen.  
Buch. Wie ein Buch entsteht siehe Abt. VI.  
— f. auch Schrift- u. Buchwesen Abt. IV.  
Decorative Kunst des Altertums, Die. Von Dr. Fr. Poulsen. Mit 112 Abb. (Bd. 454.)  
Deutsch siehe Baukunst, Drama, Frauenbildung, Selbstenage, Kunst, Literatur, Lyrik, Maler, Malerei, Personennamen, Romantik, Sprache, Volkslied, Volkssage, Drama, Das. Von Dr. B. Hulse. Mit 3 Abb. 3 Bde. I: Von d. Antike z. franz. Klassizismus. 2. Aufl., neubearb. von Oberl. Dr. Niedlich, Prof. Dr. R. Fimmelman u. Prof. Dr. Glaser. II: Von Versailles bis Weimar. III: Von der Romantik zur Gegenwart. (Bd. 287/289.)

- Drama. D. dtische. D. d. 19. Jahrh. 3. f. Entwickl. d. Geist. v. Prof. Dr. G. Wittkowski. 4. Aufl. M. Bildn. Gebbels. (Bd. 51.)  
— siehe auch Grillparzer, Hauptmann, Gebbel, Jbsen, Lessing, Literatur, Schiller, Schalepeare, Theater.  
Dürer, Albrecht. V. Prof. Dr. R. Wustmann. 2. Aufl. von Geh. Rat Prof. Dr. A. Matthaei. Mit Titelb. u. zahlr. Abbildungen. (Bd. 97.)  
Französisch siehe Roman.  
Frauendichtung. Geschichte der deutschen 3. seit 1800. Von Dr. S. Spiero. Mit 3 Bildnissen auf 1 Tafel. (Bd. 390.)  
Fremdwortkunde. Von Dr. Elise Richter. (Bd. 570.)  
Gartenkunst siehe Abt. VI.  
Griech. Komödie. Die. V. Geh.-Rat. Prof. Dr. A. Körte. M. Titelb. u. 2 Taf. (400.)  
Griechische Kunst. Die Blütezeit der g. K. im Spiegel der Relieffarkophage. Eine Einl. i. d. griech. Plastik. V. Prof. Dr. S. Wachtler. 2. A. M. zahlr. Abb. (272.)  
— siehe auch Dekorative Kunst.  
Griechische Tragödie. Die. Von Prof. Dr. J. Geffken. Mit. 5 Abb. i. Text u. auf 1 Tafel. (Bd. 566.)  
Grillparzer, Franz. Der Mann u. d. Werk. V. Prof. Dr. A. Kleinberg. M. Bildn. Gudrun siehe Nibelungenlied. (Bd. 513.)  
Harmonielehre. Von Dr. S. Scholz. (Bd. 560.)  
Harmonium s. Tasteninstrum.  
Hauptmann, Gerhart. V. Prof. Dr. E. Sulger-Gebing. Mit 1 Bildn. 2. verb. u. verm. Aufl. (Bd. 283.)  
Haydn, Mozart, Beethoven. Von Prof. Dr. E. Krebs. 2. Aufl. M. 4 Bildn. (92.)  
Gebbel, Friedrich. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. D. Walzel. M. 1 Bildn. 2. Aufl. (Bd. 408.)  
Helden Sage. Die germanische. Von Dr. J. B. Bruhier. (Bd. 486.)  
— siehe auch Volks Sage.  
Homerische Dichtung. Die. Von Rektor Dr. G. Finster. (Bd. 496.)  
Jbsen, Björnson u. i. Zeitgenossen. Von Prof. Dr. B. Kahle. 2. Aufl. v. Dr. G. Morgenstern. M. 7 Bildn. (Bd. 193.)  
Impressionismus. Die Maer des J. Von Prof. Dr. B. Lázár. Mit 32 Abb. u. 1 farb. Tafel. (Bd. 395.)  
Instrumente s. Tasteninstrum., Orchester.  
Klavier siehe Tasteninstrumente.  
Komödie siehe Griech. Komödie.  
Kunst. Das Wesen der deutschen bildenden K. Von Geh. Rat Prof. Dr. S. Thode. (Bd. 585.)  
— Deutsche K. im tägl. Leben bis zum Schlusse d. 18. Jahrh. V. Prof. Dr. B. Haendke. Mit 63 Abb. (Bd. 198.)  
— s. a. Bauk., Bild., Dekor., Griech. K.; Pompeii, Sille; Gartenk. Abt. VI.  
Kunstpflege in Haus und Heimat. Von Superint. H. Bürkner. 3. Aufl. Mit 29 Abb. (Bd. 77.)  
Lessing. Von Dr. E. Schreympf. Mit einem Bildnis. (Bd. 403.)  
Literatur. Entwickl. der deutsch. L. seit Goethes Tod. V. Dr. B. Recht. (595.)  
Lurik. Geschichte d. deutsch. L. f. Claudius. V. Dr. S. Spiero. 2. Aufl. (Bd. 254.)  
— siehe auch Frauendichtung, Literatur, Minnesang, Volkslied.  
Maler. Die altdeutschen, in Süddeutschland. Von S. Kemig. Mit 1 Abb. i. Text und Bilderanhang. (Bd. 464.)  
— s. a. Michelangelo, Impression.  
Malerei. Die deutsche, im 19. Jahrh. Von Prof. Dr. R. Samann. 2 Bände Text, 2 Bände mit 57 ganzseitigen und 200 halbseitigen Abb., auch in 1 Halberga-mentbo. zu M. 7.— (Bd. 448—451.)  
— Niederländische M. im 17. Jahrh. Von Prof. Dr. S. Jansen. Mit 37 Abb. — siehe auch Rembrandt. (Bd. 373.)  
Märchen s. Volksmärchen.  
Michelangelo. Eine Einführung in das Verständnis seiner Werke. V. Prof. Dr. E. Hildebrandt. Mit 41 Abb. (392.)  
Minnesang. Die Liebe im Liede des deut- schen Mittelalters. Von Dr. J. B. Bruhier. (Bd. 404.)  
Mozart siehe Haydn.  
Musik. Die Grundlagen d. Tonkunst. Ver- such einer entwicklungs-gesch. Darstell. d. allg. Musiklehre. Von Prof. Dr. S. Rietich. 2. Aufl. (Bd. 178.)  
— Musikalische Kompositionsformen. V. E. G. Kallenberg. Band I: Ele-mentar. Tonverbindungen als Grund- lage d. Harmonielehre. Bd. II: Kontra- punkt u. Formenlehre. (Bd. 412, 413.)  
— Geschichte der Musik. Von Dr. A. Einstein. (Bd. 438.)  
— Beispielammlung zur älteren Musik- geschichte. V. Dr. A. Einstein. (439.)  
— Musikal. Romantik. Die Blütezeit d. M. in Deutschland. Von Dr. E. Jheil. Mit 1 Stichplatte. (Bd. 239.)  
— s. a. Haydn, Mozart, Beethoven, Oper, Orchester, Tasteninstrumente, Wagner.  
Mythologie, Germanische. Von Prof. Dr. J. v. Regelen. 2. Aufl. (Bd. 95.)  
— siehe auch Volks Sage, Deutsche.  
Nibelungenlied. Das, u. d. Gudrun. Von Prof. Dr. J. Körner. (Bd. 591.)  
Niederländische Malerei s. Malerei.  
Novelle siehe Roman.  
Oper. Die moderne. Vom Tode Wagners bis zum Weltkrieg (1873—1914). Von Dr. E. Jheil. Mit 3 Bildn. (Bd. 495.)  
— siehe auch Haydn, Wagner.  
Orchester. D. Instrumente d. O. V. Prof. Dr. Fr. Volbach. M. 60 Abb. (Bd. 384.)  
— Das moderne Orchester in seiner Ent- wicklung. V. Prof. Dr. Fr. Volbach. M. Partiturbesiz. u. Taf. 2. Aufl. (Bd. 308.)  
Orgel siehe Tasteninstrumente.  
Personennamen. D. deutsch. V. Geh. Stu- dienrat H. Bähnlich. 2. A. (Bd. 296.)



**Bismarck und seine Zeit.** Von Professor Dr. B. Valentin. Mit einem Titelbild. 4., durchgef. Aufl. (Bd. 500.)  
**Böhmen.** Von Prof. Dr. R. F. Rindl. (Bd. 701.)  
**Brandenburg-preuß. Gesch.** Von Kgl. Archivar Dr. Fr. Zitel. 2 Bde. I. B. d. ersten Anjänge bis z. Tode König Fr. Wilhelms I. 1740. II. Von dem Regierungsantritt Friedrichs d. Gr. bis zur Gegenwart. (Bd. 440/441.)  
**Bulgarien.** B. Priv.-Doz. Dr. S. Grothe. (Bd. 597.)  
**Bürger im Mittelalter I. Städte.**  
**Byzant. Charakterzüge.** Von Dr. phil. R. Dieterich. Mit 2 Bildn. (Bd. 244.)  
**Calvin, Johann.** Von Parrer Dr. G. Sodenr. Mit 1 Bildnis. 2. Aufl. (Bd. 247.)  
**Christentum u. Weltgeschichte seit der Reformation.** Von Prof. D. Dr. R. Sell. 2 Bde. (Bd. 297/298.)  
**Deutsch siehe Bauernhaus, Bauernstand, Dorf, Feste, Frauenleben, Geschichte, Handel, Handwerk, Reich, Staat, Städte, Verfassung, Verfassungsgr., Volksstämme, Volkstrachten Wirtschaftsleben usw.**  
**Deutschum im Ausland, Das, vor dem Weltkrieg.** Von Prof. Dr. R. Hoeningger. 2. Aufl. (Bd. 402.)  
**Dorf, Das deutsche.** V. Prof. R. Mielke. 2. Aufl. Mit 51 Abb. (Bd. 192.)  
**Eiszeit, Die, und der vorgehichtliche Mensch.** Von Geh. Bergrat Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. M. 24 Abbildungen. (Bd. 302.)  
**Entdeckungen, Das Zeitalter der E.** Von Prof. Dr. S. Günther. 3. Aufl. Mit 1 Weltkarte. (Bd. 26.)  
**Erde siehe Mensch u. E.**  
**Erdfunde, Allgemeine.** 8 Bde. Mit Abb. I. Die Erde, ihre Bewegungen u. ihre Eigenschaften (math. Geographie u. Geonomie). Von Admiralitätsrat Prof. Dr. E. Koshlchütter. (Bd. 625.) II. Die Atmosphäre der Erde (Klimatologie, Meteorologie). Von Prof. D. Bafchin. (Bd. 626.) III. Geomorphologie. Von Prof. F. Machatschel. (Bd. 627.) IV. Phjtiogeographie des Süßwassers. Von Prof. F. Machatschel. (Bd. 628.) V. Die Meere. Von Prof. Dr. A. Merz. (Bd. 629.) VI. Die Verbreitung der Pflanzen. Von Dr. Brockmann-Ferosch. (Bd. 630.) VII. Die Verbreitg. d. Tiere. V. Dr. W. Knopfsi. (Bd. 631.) VIII. Die Verbreitg. d. Menschen auf d. Erdoberfläche (Anthropogeographie). V. Prof. Dr. R. Krebs. (Bd. 632.)  
**Europa, Vorgehichte E. s.** Von Prof. Dr. S. Schmidt. (Bd. 571/572.)  
**Familienforschung.** Von Dr. E. Deubrient. M. Abb. u. Taf. 2. Aufl. (350.)  
**Feldherren, Große.** Von Major F. C. Endres. (Bd. 687/688.)  
**Feste, Deutsche, u. Volksbräuche.** B. Priv.-Doz. Dr. E. Fehrl. M. 30 Abb. (Bd. 518.)

**Finnland.** Von Dektor F. Ohquist. (700.)  
**Französische Geschichte. I: Das französische Königstum.** Von Prof. Dr. R. Schwemer. (Bd. 574.)  
 — siehe auch Napoleon, Revolution.  
**Frauenbewegung, Die moderne.** Ein geschichtlicher Überblick. Von Dr. R. Schirmacher. 2. Aufl. (Bd. 67.)  
**Frauenleben, Deutsch., I. Wandel d. Jahrhunderte.** Von Geh. Schulrat Dr. E. Otto. 3. Aufl. 12 Abb. i. T. (Bd. 45.)  
**Friedrich d. Gr. B. Prof. Dr. Th. Witterauf.** 2. A. M. 2 Bildn. (Bd. 246.)  
**Gartenkunst, Geig. d. G. B. Baurat Dr. Jung. Chr. Rand. M. 41 Abb. (274.)**  
**Geographie der Vorwelt (Paläogeographie).** Von Priv.-Doz. Dr. E. Dacqu. Mit 21 Abb. (Bd. 619.)  
**Geologie siehe Abt. V.**  
**German. Heldensage f. Heldensage.**  
**Germanische Kultur in der Urzeit.** Von Bibliotheksdir. Prof. Dr. G. Steinhäusen. 3. Aufl. Mit 13 Abb. (Bd. 75.)  
**Geschichte, Deutsche, im 19. Jahrh. b. z. Reichseinheit.** B. Prof. Dr. R. Schwemer. 3 Bde. I.: Von 1800—1848. Restauration und Revolution. 3. Aufl. (Bd. 37.) II.: Von 1848—1862. Die Reaktion und die neue Ara. 2. Aufl. (Bd. 101.) III.: Von 1862—1871. B. Bund z. Reich. 2. Aufl. (Bd. 102.)  
**Griechentum, Das G. in seiner geschichtlichen Entwicklung.** Von Prof. Dr. R. v. Scala. Mit 46 Abb. (Bd. 471.)  
**Griechische Städte, Kulturbilder aus gr. St.** Von Professor Dr. E. Ziebart. 2. A. M. 23 Abb. u. 2 Tafeln. (Bd. 131.)  
**Handel, Geschichte d. Welthandels.** Von Realschulrat-Dir. Dr. M. G. Schmidt. 3. Aufl. (Bd. 118.)  
 — Geschichte des deutschen Handels seit d. Ausgang des Mittelalters. Von Dir. Prof. Dr. W. Langenbeck. 2. Aufl. Mit 16 Tabellen. (Bd. 237.)  
**Handwerk, Das deutsche, in seiner kulturgeschichtl. Entwickl.** Von Geh. Schulrat Dr. E. Otto. 4. Aufl. Mit 33 Abb. auf 12 Tafeln. (Bd. 14.)  
 — siehe auch Dekorative Kunst Abt. III.  
**Haus, Kunstpflege in Haus u. Heimat.** B. Superint. R. Bürkner. 3. Aufl. Mit Abb. (Bd. 77.)  
 — siehe auch Bauernhaus, Dorf.  
**Heldensage, Die germanische.** Von Dr. J. W. Bruinier. (Bd. 486.)  
**Hellenist.-röm. Religionsgeschichte f. Abt. I. Japaner, Die, i. d. Weltwirtschaft.** B. Prof. Dr. R. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.)  
**Jesuiten, Die, Eine hist. Skizze.** Von Prof. Dr. S. Boehmer. 4. Aufl. (Bd. 49.)  
**Inden.** Von Prof. Dr. Sten Konow. (Bd. 614.)  
**Indogermanenfrage.** Von Dir. Dr. R. Ugalb. (Bd. 594.)  
**Internationale Leben, Das, der Gegenwart.** Von Dr. h. c. H. S. Fried. M. 1 Taf. (Bd. 226.)

Island, d. Band u. d. Volk. V. Prof. Dr. P. Verermann. M. 9 Abb. (Bd. 461.)  
Kaisertum und Papsttum. Von Prof. Dr. A. Hofmeister. (Bd. 576.)  
Kartografie. Vermessungs- u. K. 6 Bde. Mit Abb. I. Geogr. Ortsbestimmung. Von Prof. Schmauder. (Bd. 606.) II. Erdmessung. Von Prof. Dr. O. Egger. (Bd. 607.) III. Landmessung. Von Steuerrat Sudow. (Bd. 608.) IV. Ausgleichsrechnung. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Hegemann. (Bd. 609.) V. Photogrammetrie und Stereophotogrammetrie. Von Diplom.-Ing. S. Lüticher. (Bd. 610.) VI. Kartentunde. Von Finanzrat Dr.-Ing. A. Egerer. 1. Einführung. i. d. Kartenverständnis. 2. Kartenherstellung (Landesaufn.). (Bd. 611/612.)  
Kirche f. Staat u. R.  
Kolonialgeschichte, Allgemeine. Von Prof. Dr. F. Neutgen. 2 Bde. (Bd. 545/546.)  
Kolonien, Die deutschen. (Band u. Leute.) Von Dr. A. Heilborn. 3. Aufl. Mit 28 Abb. u. 8 Karten. (Bd. 98.)  
Königstum, Französisches. Von Prof. Dr. R. Schwemer. (Bd. 574.)  
Krieg und Sieg. Eine kurze Darstellung der mod. Kriegskunst. Von Major a. D. C. F. Endres. (Bd. 519.)  
— Kulturgeschichte d. Krieges. Von Prof. Dr. R. Weule, Geh. Hofrat Prof. Dr. C. Bethke, Prof. Dr. B. Schmiedler, Prof. Dr. A. Doren, Prof. Dr. P. Herre.  
— Der Dreißigjährige Krieg. Von Dr. F. R. Endres. (Bd. 577.)  
— f. auch Feldherren.  
Kriegsschiffe, Änhere. Ihre Entstehung u. Verwendung. V. Geh. Mar.-Baur. a. D. C. Krieger. 2. Aufl. v. Geh. Mar.-Baur. Fr. Schürer. M. 60 Abb. (389.)  
Luther, Martin L. u. d. dtische. Reformation. Von Prof. Dr. W. Köhler. M. 1 Bildn. Luthers. 2., verb. Aufl. (Bd. 515.)  
— f. auch Von L. zu Bismarck.  
Marr, Karl. Versuch einer Einführung. Von Prof. Dr. R. Wilbrandt. (621.)  
Mensch u. Erde. Skizzen v. den Wechselbeziehungen zwischen beiden. Von Geh. Rat Prof. Dr. A. Kirchhoff. 4. Aufl.  
— f. a. Eiszeit; Mensch Abt. V. [(Bd. 31.)  
Mittelalter, Mittelalterl. Kulturideale. V. Prof. Dr. B. Bedel. I.: Heldenleben. II.: Ritterromantik. (Bd. 292, 293.)  
— f. auch Städte u. Bürger i. M.  
Moltke, B. Kaiserl. Ottoman. Major a. D. F. C. Endres. Mit 1 Bildn. (Bd. 415.)  
Münze, Grundriß d. Münzfunde. 2. Aufl. I. Die Münze nach Wesen, Gebrauch u. Bedeutung. V. Hofrat Dr. A. Luchin v. Ebengreuth. M. 53 Abb. II. Die Münze v. Altertum b. z. Gegenwart. Von Prof. Dr. S. Buchenau. (Bd. 91, 657.)  
— f. a. Finanzwiss., Geldwesen Abt. VI.  
Mykenische Kultur, Die. Von Prof. Dr. F. C. Lehmann-Haupt. (Bd. 581.)

Mythologie f. Abt. I.  
Napoleon I. Von Prof. Dr. Th. Bitterauf. 3. Aufl. Mit 1 Bildn. (Bd. 195.)  
Nationalbewußtsein siehe Volk.  
Natur u. Mensch. V. Realgymnasial-Direktor Prof. Dr. M. G. Schmidt. M. 19 Abb. (Bd. 458.)  
Naturvölker. Die geistige Kultur der R. V. Prof. Dr. R. Th. Freuß. M. 9 Abb. — f. a. Völkertunde, allg. [(Bd. 452.)  
Neugriechenland. Von Prof. Dr. A. Heisenberg. (Bd. 613.)  
Neuseeland f. Australien.  
Orient f. Indien, Palästina, Türkei.  
Österreich. Ds. innere Geschichte von 1848 bis 1895. V. R. Charmak. 3., verbänd. Aufl. I. Die Vorkerschaft der Deutschen. II. Der Kampf der Nationen. (651/652.)  
— Geschichte der auswärtigen Politik Ds. im 19. Jahrhundert. V. R. Charmak. 2., verbänd. Aufl. I. Bis zum Sturz Metternichs. II. 1848—1895. (653/654.)  
— Österreichs innere u. äußere Politik von 1895—1914. V. R. Charmak. (655.)  
Ditmar f. Abt. VI.  
Ostseegebiet, Das. V. Prof. Dr. G. Braun. M. 21 Abb. u. 1 mehrf. Karte. (Bd. 367.)  
— f. auch Baltische Provinzen, Finnland.  
Palästina und seine Geschichte. Von Prof. Dr. S. Frh. v. Soden. 3. Aufl. Mit 2 Karten, 1 Plan u. 6 Anf. (Bd. 6.)  
— V. u. f. Kultur in 5 Jahrtausenden. Nach d. neuest. Ausgrab. u. Forschungen dargestellt von Prof. Dr. P. Thomsen. 2., neubearb. Aufl. Mit 37 Abb. (260.)  
Papsttum f. Kaisertum.  
Papuri f. Antikes Leben.  
Polarforschung, Geschichte der Entdeckungsreisen zum Nord- u. Südpol v. d. Ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. V. Prof. Dr. R. Saffert. 3. Aufl. M. 6 Kart. (Bd. 38.)  
Polen. Mit einem geschichtl. Überblick üb. d. polnisch-ruthen. Frage. V. Prof. Dr. R. F. Kaindl. 2., verb. Aufl. M. 6 Kart. (Bd. 57.)  
Politik. V. Dr. A. Grabowski. (Bd. 537.)  
— Umriss der Weltpolitik. V. Prof. Dr. J. Hachagen. 3 Bde. I.: 1871 bis 1907. 2. Aufl. II.: 1908—1914. 2. Aufl. III. D. polit. Ereign. währ. d. Kriege. (Bd. 553/555.)  
— Politische Geographie. Von Prof. Dr. C. Schöne. Mit 7 Kart. (Bd. 353.)  
— Politische Hauptströmungen in Europa im 19. Jahrhundert. Von Prof. Dr. R. Th. v. Heigel. 4. Aufl. von Dr. Fr. Endres. (Bd. 129.)  
Pompeii, eine hellenistische Stadt in Italien. Von Prof. Dr. Fr. v. Duhn. 3. Aufl. Mit 62 Abb. i. T. u. auf 1 Taf., sowie 1 Plan. (Bd. 114.)  
Preussische Geschichte f. Brandenburg. v. G. Reaktion und neue Ära f. Gesch., deutsche. Reformation f. Calvin, Luther.  
Reich, Das Deutsche N. von 1871 b. z. Weltkrieg. V. Archivar Dr. F. Fraefel. (575.)  
Religion f. Abt. I.

Restauration und Revolution siehe Geschichte, deutsche.  
 Revolution. Geschichte der Französl. N. B. Prof. Dr. Th. Bitter auf. 2. Aufl. Mit 8 Bildn. (Bd. 346.)  
 — 1848. 6 Vorträge. Von Prof. Dr. O. Weber. 3. Aufl. (Bd. 53.)  
 Rom. Das alte Rom. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Richter. Mit Silberanfang u. 4 Plänen. (Bd. 386.)  
 — Soziale Kämpfe i. alt. Rom. V. Privatdozent Dr. L. Bloch. 3. Aufl. (Bd. 22.)  
 — Roms Kampf um die Weltherrschaft. V. Prof. Dr. F. Kromayer. (Bd. 368.)  
 Römer. Geschichte der N. Von Prof. Dr. R. v. Scala. (Bd. 578.)  
 — siehe auch Hellenist.-röm. Religionsgeschichte Abt. I; Pompeii Abt. II.  
 Rußland. Geschichte, Staat, Kultur. Von Dr. A. Luther. (Bd. 563.)  
 Schrift- und Buchwesen in alter und neuer Zeit. Von Prof. Dr. O. Weise. 4. Aufl. Mit zahlr. Abb. (Bd. 4.)  
 — i. a. Buch. Wie ein B. entsteht. Abt. VI. Schweiz. Die. Land, Volk, Staat u. Wirtschaft. Von Reg.- u. Ständerat Prof. Dr. O. Wettstein. Mit 1 Karte. (Bd. 482.)  
 Seekrieg s. Kriegsschiff.  
 Sitten und Gebräuche in alter und neuer Zeit. Von Prof. Dr. E. Samter. (682.)  
 Soziale Bewegungen und Theorien bis zur modernen Arbeiterbewegung Von G. Mayer. 5. Aufl. (Bd. 2.)  
 — i. a. Marx, Rom; Sozialism. Abt. VI.  
 Staat. St. u. Kirche in ihr. gegenf. Verhältnis seit d. Reformation. V. Pfarrer Dr. phil. A. Pfannkuche. (Bd. 485.)  
 Städte. Die. Geogr. betrachtet. V. Prof. Dr. R. Hassert. M. 21 Abb. (Bd. 163.)  
 — Dtsche. Städte u. Bürger i. Mittelalter. V. Prof. Dr. B. Hehl. 3. Aufl. Mit zahlr. Abb. u. 1 Doppeltafel. (Bd. 43.)  
 — Verfassung u. Verwaltung d. deutschen Städte. V. Dr. M. Schmid. (Bd. 466.)  
 — Historische Städtebilder aus Holland und Niederdeutschland. V. Reg.-Baum. a. D. A. Erbe. M. 59 Abb. (Bd. 117.)  
 — i. a. Griech. Städte, Pompeii, Rom.  
 Sterns Glaube und Sternkundung. Die Geschichte u. d. Wesen d. Astrologie. Unt. Mitwirk. v. Geh. Rat Prof. Dr. E. Wegzold dargestellt. v. Geh. Hofr. Prof. Dr. Fr. Wolf. M. 1 Sternk. u. 20 Abb. (Bd. 638.)

Student. Der Leipziger. von 1409 bis 1909. Von Dr. W. Bruchmüller. Mit 25 Abb. (Bd. 273.)  
 Studententum. Geschichte d. deutschen St. Von Dr. W. Bruchmüller. (Bd. 477.)  
 Türkei. Die. V. Reg.-Rat V. R. Krause. Mit 2 Karten i. Text und auf 1 Tafel. 2. Aufl. (Bd. 469.)  
 Ungarn siehe Österreich.  
 Urzeit i. german. Kultur in der N.  
 Verfassung. Grundzüge der V. des Deutschen Reiches. Von Geheimrat Prof. Dr. E. Löning. 4. Aufl. (Bd. 34.)  
 Verfassungsrecht. Deutsches, in geschichtlicher Entwicklung. Von Prof. Dr. Ed. Subrich. 2. Aufl. (Bd. 80.)  
 Vermessungs- u. Kartenkunde s. Kartenkunde.  
 Volk. Vom deutschen V. zum dt. Staat. Eine Gesch. d. dt. Nationalbewußtseins. V. Prof. Dr. P. Joachimien. (Bd. 511.)  
 Völkerkunde. Allgemeine. I: Feuer, Nahrungserwerb, Wohnung, Schmud und Kleidung. Von Dr. A. Heilborn. M. 54 Abb. (Bd. 487.) II: Waffen u. Wetzzeuge, Industrie, Handel u. Geld, Verkehrsmittel. Von Dr. A. Heilborn. M. 51 Abb. (Bd. 488.) III: Die geistige Kultur der Völker. Von Prof. Dr. R. Th. Breuß. M. 9 Abb. (Bd. 452.)  
 Volksbräuche, Deutsche, siehe Feste.  
 Volksstämme. Die deutschen, und Landschaften. Von Prof. Dr. O. Weise. 5. völlig umgearb. Aufl. Mit 3) Abb. i. Text u. auf 20 Taf. u. einer Dialektkarte Deutschlands. (Bd. 16.)  
 Volkstrachten. Deutsche. Von Pfarrer R. Spieß. Mit 11 Abb. (Bd. 342.)  
 Vom Bund zum Reich siehe Geschichte.  
 Von Jena bis zum Wiener Kongreß. Von Prof. Dr. G. Roloff. (Bd. 465.)  
 Von Luther zu Bismarck. 12 Charakterbild. a. deutscher Gesch. V. Prof. Dr. O. Weber. 2 Bde. 2. Aufl. (Bd. 123/124.)  
 Vorgeschichte Europas. Von Prof. Dr. S. Schmidt. (Bd. 571/572.)  
 Weltgeschichte s. Christentum.  
 Welthandel s. Handel.  
 Weltpolitik s. Politik.  
 Wirtschaftsgeschichte. Antike. V. Privatdoz. Dr. C. Neurath. 2., umgearb. A. (258.)  
 — i. a. Antikes Leben u. d. ägypt. Papyri.  
 Wirtschaftslieben. Deutsches. Auf geogr. Grundl. gesch. V. Prof. Dr. Chr. Gruber. 3. Aufl. V. Dr. S. Reinlein. (42.)  
 — i. auch Abt. VI.

## V. Mathematik, Naturwissenschaften und Medizin.

Aberglaube. Der, in der Medizin u. s. Gefahr f. Gesundh. u. Leben. V. Prof. Dr. D. v. Hansemann. 2. Aufl. (Bd. 83.)  
 Abstammungslehre u. Darwinism. V. Pr. Dr. R. Hesse. 5. A. M. 40 Abb. (Bd. 39.)  
 Abstammungs- und Herkunftslehre, Experimentelle. Von Prof. Dr. E. Lehmann. Mit 26 Abb. (Bd. 379.)

Abwehrkräfte des Körpers. Die. Eine Einführung in die Immunitätslehre. Von Prof. Dr. med. S. Kämmerer. Mit 52 Abbildungen. (Bd. 479.)  
 Algebra siehe Arithmetik.  
 Ameisen, Die. Von Dr. med. S. Brun. (Bd. 601.)

**Anatomie d. Menschen, Die.** V. Prof. Dr. R. v. Bardeleben. 6 Bde. Jeder Bd. mit zahlr. Abb. (Bd. 418/423.) I. Zelle und Gewebe, Entwicklungsgeichichte. Der ganze Körper. 3. Aufl. II. Das Skelett. 2. Aufl. III. Das Muskel- u. Gefäßsystem. 2. Aufl. IV. Die Eingeweide (Darm-, Atmungs-, Harn- und Geschlechtsorgane, Haut). 3. Aufl. V. Nervensystem und Sinnesorgane. 2. Aufl. VI. Mechanik (Statik u. Kinetik) d. menschl. Körpers (der Körper in Ruhe u. Bewegung). 2. Aufl. — siehe auch Wirbeltiere.

**Aquarium, Das.** Von E. W. Schmidt. Mit 15 Fig. (Bd. 335.)

**Arbeitsleistungen des Menschen, Die.** Einführung in d. Arbeitsphysiologie. V. Prof. Dr. S. Boruttau. M. 14 Fig. (Bd. 539.) — Berufswahl, Begabung u. Arbeitsleistung in i. gegenf. Beziehungen. Von W. S. Kuttmann. Mit 7 Abb. (Bd. 522.)

**Arithmetik und Algebra zum Selbstunterricht.** Von Prof. B. Cranz. 2 Bände. I.: Die Rechnungsarten. Gleichungen 1. Grades mit einer u. mehreren Unbekannten, Gleichungen 2. Grades. 5. Aufl. M. 9 Fig. II.: Gleichungen, Arithmet. u. geometr. Reih. Binomials- u. Rentenrechn. Kompl. Zahlen. Binom. Lehrsatz. 4. Aufl. Mit 21 Fig. (Bd. 120, 205.)

**Arzneimittel und Genußmittel.** Von Prof. Dr. D. Schmieberg. (Bd. 363.)

**Arzt, Der.** Seine Stellung und Aufgaben im Kulturleben der Gegenwart. Ein Leitfaden der sozialen Medizin. Von Dr. med. M. Fürst. 2. Aufl. (Bd. 265.)

**Astronomie. Probleme d. mod. A.** V. Prof. Dr. S. Dypenheim. 11 Fig. (Bd. 355.)

— Die A. in ihrer Bedeutung für das praktische Leben. Von Prof. Dr. A. Marcuse. Mit 26 Abb. (Bd. 378.) — siehe auch Weltall, Weltbild, Sonne, Mond, Planeten; Sterngläub. Abt. I. **Atom. Moleküle und Atome.** V. Prof. Dr. G. Meie. 4. Aufl. M. Fig. (Bd. 58.) — f. a. Weltäther.

**Auge, Das, und die Brille.** Von Prof. Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. u. 1 Taf. 2. Aufl. (Bd. 372.)

**Ähnlichkeitsrechnung** siehe Kartentunde Abt. IV.

**Bakterien, Die, im Haushalt und der Natur des Menschen.** Von Prof. Dr. G. Gutzeit. 2. Aufl. Mit 13 Abb. (242.) — Die krankheitsregenden Bakterien. Von Prof. Dr. M. Voehlein. Mit 33 Abb. (Bd. 377.)

— f. a. Abwehrkräfte, Desinfektion, Pilze, Schädlinge.

**Bau u. Tätigkeit d. menschl. Körpers.** Einf. in die Physiologie d. Menschen. V. Prof. Dr. S. Sachs. 4. A. M. 34 Abb. (Bd. 32.)

**Begabung f. Arbeitsleistung.** **Befruchtungs Vorgang.** Der, sein Wesen und f. Bedeutung. V. Dr. E. Teichmann. 2. Aufl. M. 9 Abb. u. 4 Doppeltaf. (Bd. 70.)

**Bewegungslehre f. Mechan.,** Aufg. a. b. M. I. **Biochemie.** Einführung in die B. in elementarer Darstellung. Von Prof. Dr. M. Pöb. Mit Fig. 2. Aufl. v. Prof. S. Friedenthal. (Bd. 352.)

**Biologie, Allgemeine.** Einführ. i. d. Hauptprobleme d. organ. Natur. V. Prof. Dr. S. Riehe. 2. Aufl. 52 Fig. (Bd. 130.) —, Experimentelle. Regeneration, Transplantat und verwandte Gebiete. Von Dr. E. Thejng. Mit 1 Tafel und 69 Textabbildungen. (Bd. 337.)

— siehe a. Abstammungslehre, Bakterien, Befruchtungs Vorgang, Fortpflanzung, Lebewesen, Organismen, Schädlinge, Tiere, Urtiere.

**Blumen.** Unsere Bl. u. Pflanzen im Garten. Von Prof. Dr. U. Dammer. Mit 69 Abb. (Bd. 360.)

— **Unf. Bl. u. Pflanzen i. Zimmer.** V. Prof. Dr. U. Dammer. 65 Abb. (Bd. 359.)

**Blut.** Herz, Mutgefäße und Blut und ihre Erkrankungen. Von Prof. Dr. S. Rosin. Mit 18 Abb. (Bd. 312.)

**Botanik, B. d. praktischen Lebens.** V. Prof. Dr. B. Gisevius. M. 24 Abb. (Bd. 173.) — siehe Blumen, Lebewesen, Pflanzen, Pilze, Schädlinge, Wald; Kolonialbotanik, Tabak Abt. VI.

**Brille.** Das Auge und die Br. Von Prof. Dr. M. v. Rohr. Mit 84 Abb. und 1 Lichtdrucktafel. 2. Aufl. (Bd. 372.)

**Chemie.** Einführung in die allg. Ch. V. Studienrat Dr. B. Davink. M. 24 Fig. (Bd. 582.)

— Einführung in die organ. Chemie: Naturf. u. künstl. Pflanzen- u. Tierstoffe. Von Studienrat Dr. B. Davink. M. 6 Abb. i. Text. 2. Aufl. (Bd. 187.)

— Einführung i. d. anorganische Chemie. V. Studienrat Dr. B. Davink. (593.)

— Einführung i. d. analyt. Chemie. V. Dr. F. Rüstberg. 2 Bde. (Bd. 524, 525.)

— Die künstliche Herstellung von Naturstoffen. V. Prof. Dr. E. Rüst. (Bd. 674.) — Ch. in Küche und Haus. Von Dr. F. Klein. 4. Aufl. (Bd. 76.)

— siehe a. Biochemie, Elektrochemie, Luft, Photoch.; Agriculturnch., Sprengstoffe, Technit, Chem. Abt. VI.

**Chirurgie, Die, unserer Zeit.** Von Prof. Dr. F. Fehler. Mit 52 Abb. (Bd. 339.)

**Darwinismus.** Abstammungslehre und D. Von Prof. Dr. R. Seife. 5. Aufl. Mit 40 Textabb. (Bd. 39.)

**Desinfektion, Sterilisation und Konservierung.** Von Rea.- u. Med.-Rat Dr. D. Solbrig. M. 20 Abb. i. T. (Bd. 401.)

**Differentialrechnung unter Berücksichtg. d. prakt. Anwendung in der Technit** mit zahlr. Beispielen u. Aufgaben versehen. Von Studienrat Dr. M. Lindow. 2. A. M. 45 Fig. i. Text u. 161 Aufg. (387.)

— siehe a. Integralrechnung. **Dynamik f. Mechanik,** Aufg. a. b. techn. M. 2 Bd., ebenso Thermodynamik.

**Eiszeit, Die, und der vorgeschichtliche Mensch.** Von Geh. Bergrat Prof. Dr. G. Steinmann. 2. Aufl. Mit 24 Abb. (Bd. 302.)  
**Elektrochemie.** Von Prof. Dr. R. Arndt. 2. Aufl. Mit 166. (Bd. 234.)  
**Elektrotechnik, Grundlagen der.** Von Oberingenieur A. Kottk. 2. Aufl. Mit 74 Abb. (Bd. 391.)  
**Energie, D. Lehre v. d. E. B. Oberlehr. A. Stein. 2. A. M. 13 Fig. (Bd. 257.)**  
**Entwicklungsgeschichte d. Menschen.** V. Dr. A. Heilborn. M. 60 Abb. (Bd. 388.)  
**Erde f. Weltentstehung u. -untergang.**  
**Ernährung und Nahrungsmittel.** 3. Aufl. von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Z u n b. Mit 6 Abb. i. T. u. 2 Taf. (Bd. 19.)  
**Experimentalchemie f. Luft usw.**  
**Experimentalphysik f. Physik.**  
**Farben f. Licht u. F.: f. a. Farben Abt. VI.**  
**Festigkeitslehre f. Statik.**  
**Fortpflanzung, F. und Geschlechtsunterschiede d. Menschen.** Eine Einführung in die Sexualbiologie. V. Prof. Dr. S. Boruttan. 2. Aufl. M. 30 Abb. (Bd. 540.)  
**Garten. Der Klein.** Von Rebauteur Joh. Schneider. 2. Aufl. Mit 166. (498.)  
— **Der Hausgarten.** Von Gartenarchitekt W. Schubert. Mit 166. (Bd. 502.)  
— siehe auch Blumen, Pflanzen; Gartenkunst, Gartenstadtbevægung Abt. VI.  
**Gebirg, Das menschliche, f. Erkrankung u. Pflege.** Von Zahnarzt Fr. Träger. Mit 24 Abbildungen. (Bd. 229.)  
**Geisteskrankheiten. B. Geh. Med.-Rat Oberstabsarzt Dr. G. Alberg. 2. A. (151.)**  
**Genußmittel** siehe Arzneimittel u. Genußmittel; Tabak Abt. VI.  
**Geographie f. Abt. IV.**  
— **Math. G. f. Mikrometrie u. Erdkunde Abt. IV.**  
**Geologie, Allgemeine.** Von Geheimem Bergrat Prof. Dr. Fr. Frech. 6 Bde. (Bd. 207/211 u. Bd. 61.) I.: Vulkanismus einft. u. jekt. 3. Aufl. Mit Titelbild u. 78 Abb. II.: Gebirgsbau und Erdbeben. 3., wesentl. erw. Aufl. Mit Titelbild u. 57 Abb. III.: Die Arbeit des fließenden Wassers. M. 56 Abb. 3. Aufl. IV.: Die Bodenbildung, Mittelgebirgsformen und Arbeit des Ozeans. Mit 1 Titelbild und 68 Abb. 3., wesentl. erw. Aufl. V.: Steinkohle, Wästen und Klima der Vorzeit. Mit Titelbild und 49 Abb. 2. Aufl. VI.: Gletscher einft. u. jekt. M. Titelbild u. 65 Abb. 2. Aufl.  
— f. a. Kohlen, Salzlagerstätte. Abt. VI.  
**Geometrie, Analyt. G. d. Ebene z. Selbstunterricht.** Von Prof. P. Cranz. Mit 55 Fig. (Bd. 504.)  
— **Geometr. Zeichnen.** Von Zeichenlehrer A. Schudeisky. (Bd. 568.)  
— f. a. Mathematik, Prakt. M., Planim., Projektionsl., Stereometr., Trigonometr.  
**Geomorphologie f. Allgem. Erdkunde.**

**Geschlechtskrankheiten, Die, ihr Wesen, ihre Verbreitg., Befähig. u. Verhütg.** Für Gebildeten aller Stände bearb. v. Generalrat Prof. Dr. W. Schumburg. 4. A. Mit 4 Abb. u. 1 mehrfarb. Taf. (251.)  
**Geschlechtsunterschiede f. Fortpflanzung.**  
**Gesundheitslehre.** Von Obermed.-Rat Prof. Dr. M. v. Gruber. 4. Aufl. Mit 26 Abbildungen. (Bd. 1.)  
— **G. für Frauen.** Von Dir. Prof. Dr. K. Baisch. Mit 11 Abb. (Bd. 538.)  
— f. a. Abwehrkräfte, Bakterien, Leibesüb.  
**Graph. Darstellung.** Die. B. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. M. 100 Abb. (437.)  
**Haushalt** siehe Bakterien, Chemie, Desinfektion, Naturwissenschaften, Physik.  
**Haustiere. Die Stammesgeschichte unserer S.** Von Prof. Dr. E. Keller. M. Fig. 2. Aufl. (Bd. 252.)  
— f. a. Kleintierzucht, Tierzüchtg. Abt. VI.  
**Herz, Blutgefäße und Blut und ihre Erkrankungen.** Von Prof. Dr. S. Kojin. Mit 18 Abb. (Bd. 312.)  
**Hygiene f. Schulhygiene, Stimme.**  
**Hypnotismus und Suggestion.** Von Dr. E. Trömmner. 2. Aufl. (Bd. 199.)  
**Immunitätslehre f. Abwehrkräfte d. Körper.**  
**Infinitesimalrechnung, Einführung in die.** Von Prof. Dr. G. Kowalewski. 2. Aufl. Mit 18 Fig. (Bd. 197.)  
**Integralrechnung mit Aufgabensammlung.** V. Studienrat Dr. M. Bindow. 2. Aufl. Mit Fig. (Bd. 673.)  
**Kalender, Der.** Von Prof. Dr. W. F. Wislicenus. 2. Aufl. (Bd. 69.)  
**Kälte, Die, Wesen, Erzeug. u. Vermert.** Von Dr. S. Alt. 45 Abb. (Bd. 311.)  
**Kinematographie f. Abt. VI.**  
**Konservierung** siehe Desinfektion.  
**Korallen u. and. gesteinh. Tiere, B. Prof. Dr. W. Mah. Mit 45 Abb. (Bd. 231.)**  
**Kosmetik.** Ein kurzer Abriss der ärztlichen Verschönerungskunde. Von Dr. F. Sander. Mit 10 Abb. im Text. (Bd. 489.)  
**Lebewesen. Die Beziehungen der Tiere und Pflanzen zueinander.** Von Prof. Dr. K. Kraepelin. 2. Aufl. M. 132 Abb. I. Der Tiere zueinander. II. Der Pflanzen zueinander u. zu d. Tier. (Bd. 426/427.)  
— f. a. Biologie, Organismen, Schädlinge, Leibesübungen, Die, und ihre Bedeutung für die Gesundheit. Von Prof. Dr. K. Zander. 4. Aufl. M. 27 Abb. (Bd. 13.)  
— f. auch Turnen.  
**Licht, Das, u. d. Farben.** Einführung in die Optik. Von Prof. Dr. S. Graeb. 4. Aufl. Mit 100 Abb. (Bd. 17.)  
**Luft, Wasser, Licht und Wärme.** Neun Vorträge aus d. Gebiete d. Experimentalchemie. V. Geh. Reg.-Rat Dr. R. Blochmann. 4. Aufl. M. 115 Abb. (Bd. 5.)  
**Luftstickstoff, D., u. f. Verwertg.** V. Prof. Dr. K. Kaiser. 2. A. M. 166. (Bd. 313.)  
**Maße und Messen.** Von Dr. W. Bloch. Mit 34 Abb. (Bd. 385.)  
**Materie f. Weltäther.**



**Mathematik.** Einführung in die Mathematik. Von Oberlehrer B. Mendelssohn. Mit 42 Fig. (Bd. 503.)  
 — **Math. Formelsammlung.** Ein Wiederholungsbuch der Elementarmathematik. Von Prof. Dr. S. Falobi. (Bd. 567.)  
 — **Naturwissensch. u. M. i. klass. Altertum.** Von Prof. Dr. Joh. S. Heiberg. Mit 2 Fig. (Bd. 370.)  
 — **Praktische M.** Von Prof. Dr. R. Neuendorff. I. Graphische Darstellungen. Verkürztes Rechnen. Das Rechnen mit Tabellen. Mechanische Rechenhilfsmittel. Kaufmännisches Rechnen i. d. ägl. Leben. Wahrscheinlichkeitsrechnung. 2., verb. A. M. 29 Fig. i. T. u. 1 Taf. II. Geom. Zeichnen. Projektionsl. Flächenmessung. Körbermessung. M. 133 Fig. (341, 526.)  
 — **Mathemat. Spiele.** V. Dr. W. Ahrens. 3. Aufl. M. Titelbl. u. 77 Fig. (Bd. 170.)  
 — **f. a. Arithmetik, Differentialrechnung, Geometrie, Infinitesimalrechnung, Integralrechnung, Perspektive, Planimetrie, Projektionslehre, Trigonometrie, Vektorrechnung, Wahrscheinlichkeitsrechnung.**  
**Mechanik.** Von Prof. Dr. Samel. 3 Bde. I. Grundbegriffe der M. II. M. d. festen Körper. III. M. d. flüss. u. luftförm. Körper. (Bd. 684/686.)  
 — **Aufgaben aus d. techn. Mechanik.** V. Prof. R. Schmitt. M. zahlr. Fig. f. Bewegungs- u. Statik. 156 Auf. u. Löß. II. Dynamik. 140 Aufg. u. Löß. (558/559.)  
 — siehe auch **Statik.**  
**Meer.** Das M., i. Erforsch. u. f. Leben. Von Prof. Dr. O. Janson. 3. A. M. 40 F. (Bd. 30.)  
**Mensch u. Erde.** Skizzen von den Wechselbeziehungen zwischen beiden. Von Prof. Dr. A. Pirchhoff. 4. A. (Bd. 31.)  
 — **f. auch** **Eiszeit, Entwicklungsgeschichte, Urzeit.**  
 — **Natur u. Mensch** siehe **Natur.**  
**Menschl. Körper.** Bau u. Tätigkeit d. menschl. K. Einführ. i. d. Physiol. d. M. V. Prof. Dr. H. Sach. 4. Aufl. M. 34 Abb. (32.)  
 — **f. auch** **Anatomie, Arbeitsleistungen, Auge, Blut, Gehir., Herz, Fortpflanzg., Nervensystem, Physiol., Sinne, Verbild.**  
**Mikroskop.** Das. Allgemeinverständlich dargestellt. Von Prof. Dr. W. Scheffer. Mit 99 Abb. 2. Aufl. (Bd. 35.)  
**Moleküle u. Atome.** Von Prof. Dr. G. Mie. 4. Aufl. Mit Fig. (Bd. 58.)  
 — **f. a.** **Weltäther.**  
**Mond.** Der. Von Prof. Dr. F. Franz. Mit 34 Abb. 2. Aufl. (Bd. 90.)  
**Nahrungsmittel** f. **Ernährung u. N.**  
**Natur u. Mensch.** V. Direkt. Prof. Dr. M. G. Schmid. Mit 19 Abb. (Bd. 458.)  
**Naturlehre.** Die Grundbegriffe der modernen N. Einführung in die Physik. Von Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. 4. Aufl. Mit 71 Fig. (Bd. 40.)  
**Naturphilosophie.** Die mod. V. Privatdoz. Dr. J. M. Verweyen. 2. A. (Bd. 491.)

**Naturwissenschaft.** Religion und N. in Kampf u. Frieden. Ein geschichtl. Rückblick. V. Barrer Dr. A. Biannuche. 2. Aufl. (Bd. 141.)  
 — **N. und Technik.** Am tausenden Wechsels d. Zeit. übersichtl. üb. d. Wirkungen d. Naturw. u. Technik a. d. ges. Kulturleben. V. Prof. Dr. W. Launhardt. 3. Aufl. Mit 3 Abb. (Bd. 23.)  
 — **N. u. Math. i. klass. Altert.** V. Prof. Dr. J. S. Heiberg. 2 Fig. (Bd. 370.)  
**Nerven.** Vom Nervensystem, sein. Bau u. sein. Bedeutung für Leib u. Seele im gesund. u. krank. Zustande. V. Prof. Dr. R. Sander. 3. Aufl. M. 27 Fig. (Bd. 48.)  
 — siehe auch **Anatomie.**  
**Optik.** Die opt. Instrumente. Lupe, Mikroskop, Fernrohr, photogr. Objektiv u. ihnen verwandte Instr. V. Prof. Dr. M. v. Rohr. 3. Aufl. M. 89 Abb. (88.)  
 — **f. a.** **Auge, Brille, Kinemat., Licht u. Farbe, Mikroskop, Spektroskopie, Strahlen.**  
**Organismen.** D. Welt d. D. In Entwickl. und Zusammenhang dargestellt. Von Oberstudienrat Prof. Dr. R. Lambert. Mit 52 Abb. (Bd. 236.)  
 — siehe auch **Lebewesen.**  
**Paläozoologie** siehe **Tiere der Vorwelt.**  
**Perspektive.** Die Grundzüge d. P. nebst Anwendg. V. Prof. Dr. R. Doehlemann. Mit 91 Fig. u. 11 Abb. (Bd. 510.)  
**Pflanzen.** Die fleischfress. Pfl. V. Prof. Dr. A. Wagner. Mit 82 Abb. (Bd. 344.)  
 — **Unf. Blumen u. Pfl. i. Garten.** V. Prof. Dr. U. Dammmer. M. 69 Abb. (Bd. 360.)  
 — **Unf. Blumen u. Pfl. i. Zimmer.** V. Prof. Dr. U. Dammmer. M. 65 Abb. (Bd. 359.)  
 — **f. auch** **Botanik, Garten, Lebewesen, Pilze, Schädlinge.**  
**Pflanzenphysiologie.** V. Prof. Dr. S. Moilisch. Mit 63 Fig. (Bd. 569.)  
**Photochemie.** Von Prof. Dr. G. Kämmerell. Mit 23 Abb. i. Text u. a. 1 Taf. 2. Aufl. (Bd. 297.)  
**Photographie** f. **Abt. VI.**  
**Physik.** Berdegang d. mod. Ph. V. Oberl. Dr. H. Keller. M. Fig. 2. Aufl. (343.)  
 — **Experimentalphysik, Gleichgewicht u. Bewegung.** Von Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. R. Brünstejn. M. 90 Abb. (371.)  
 — **Physik in Küche und Haus.** Von Prof. S. Speittkamp. M. 51 Abb. (Bd. 478.)  
**Große Physiker.** Von Prof. Dr. F. A. Schulze. 2. Aufl. Mit 6 Bildn. (324.)  
 — **f. auch** **Energie, Naturlehre, Optik, Relativitätstheorie, Wärme; ebenso Elektrotechnik** **Abt. VI.**  
**Physiologie.** Ph. d. Menschen. V. Privatdoz. Dr. A. Bivisch u. b. 4 Bde. I: Allgem. Physiologie. II: Physiologie d. Stoffwechsels. III: Ph. d. Atmung, d. Kreislaufs u. d. Ausscheidung. IV: Ph. der Bewegungen und der Empfindungen. (Bd. 527—530.)  
 — siehe auch **Arbeitsleistungen, Menschl. Körper, Pflanzenphysiologie.**

- Witze, Die.** Von Dr. A. Eichinger. Mit  
 — f. a. Bakterien. [64 Abb. (Bd. 334.)
- Planeten, Die.** Von Prof. Dr. B. Peter.  
 Mit Fig. 2. Aufl. von Dr. S. Naumann.  
 (Bd. 240.)
- Planimetrie z. Selbstunterricht.** V. Prof.  
 B. Cranz. M. 94 Fig. 2. Aufl. (340.)
- Praktische Mathematik f. Mathematiker.**  
 Projektionslehre. In kurzer leichtfasslicher  
 Darstellung f. Selbstunterr. u. Schulgebr.  
 Von Beichen. U. Schudeitsch. Mit  
 208 Fig. im Text. (Bd. 564.)
- Radium, Das, und die Radioaktivität.** V.  
 Dr. M. Centnerzwer. M. 33 Abb.  
 (Bd. 405.)
- Rechenmaschinen, Die, und das Maschinen-  
 rechnen.** Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. R.  
 Lenz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)
- Relativitätstheorie, Einführung in die.**  
 Von Dr. W. Bloch. (Bd. 618.)
- Röntgenstrahlen, D. N. u. ihre Anwendg.** V.  
 Dr. med. G. Buch. M. 85 Abb. i. T.  
 u. auf 4 Tafeln. (Bd. 556.)
- Säuglingspflege.** Von Dr. E. Kobrak.  
 2. Aufl. Mit Abb. (Bd. 154.)
- Schachspiel, Das, und seine strategischen  
 Prinzipien.** V. Dr. M. Lange. 3. veränd.  
 Aufl. Mit 2 Bildn., 1 Schachbretttafel  
 u. 43 Darst. v. Übungsbeispiel. (Bd. 281.)
- Die Hauptvertreter der Schachspiel-  
 kunst u. d. Eigenart ihrer Spielführung.  
 Von Dr. M. Lange. (Bd. 531.)
- Schädlinge, Die, im Tier- u. Pflanzenreich  
 u. i. Bekämpf.** V. Geh. Reg.-Rat Prof.  
 Dr. R. G. Stein. 3. Aufl. M. 36 Fig. (18.)
- Schulhygiene.** Von Prof. Dr. L. Burger-  
 stein. 3. Aufl. Mit 43 Fig. (Bd. 96.)
- Sernalbiologie f. Fortpflanzung, Pflanzen.**  
 Sernalethik. V. Prof. Dr. S. E. Tiner-  
 ding. (Bd. 592.)
- Sinne d. Mensch., D. Sinnesorgane u. Sin-  
 nesempfindungen.** V. Hofrat Prof. Dr.  
 F. Kreibitz. 3. Aufl. M. 30 Abb. (27.)
- Sonne, Die.** Von Dr. A. Krause. Mit  
 64 Abb. (Bd. 357.)
- Spektroskopie.** Von Dr. L. Grebe. 2. Aufl.  
 Mit Abb. 16. (Bd. 284.)
- Spiel** siehe Mathem. Spiel'e, Schachspiel.
- Sprache, Entwicklung der Spr. und Hei-  
 lung ihrer Gebrechen bei Normalen,  
 Schwachmünnigen und Schwerhörigen.** V.  
 Lehrer R. Nidel. (Bd. 586.)
- siehe auch Rhetorik, Sprache Abt. III.
- Statik, Mit Einschluß der Festigkeitslehre.**  
 V. Baugewerkschuldirektor Reg.-Baum.  
 U. Schan. Mit 149 Fig. i. T. (Bd. 497.)
- siehe auch Mechanik.
- Sterilisation** siehe Desinfektion.
- Stickstoff** f. Luftstickstoff.
- Stimme, Die menschliche St. und ihre  
 Hygiene.** Von Prof. Dr. P. H. Gerber.  
 3., veränd. Aufl. Mit 20 Abb. (Bd. 136.)
- Strahlen, Sichtbare u. unsichtb.** V. Prof.  
 Dr. R. Bönningstein und Prof. Dr. W.  
 Markwald. 3. Aufl. von Prof. Dr. E.  
 Regener. Mit Abb. (Bd. 64.)
- Suggestion, Hypnotismus und Suggestion.**  
 V. Dr. E. Trömmner. 2. Aufl. (Bd. 199.)
- Süßwasser-Plankton, Das.** V. Prof. Dr.  
 D. Zacharias. 2. Aufl. 57 Abb. (Bd. 156.)
- Thermodynamik** f. Abt. VI.
- Tiere, I. der Vornell.** Von Prof. Dr. D.  
 Abel. Mit 31 Abb. (Bd. 399.)
- Die Fortpflanzung der T. V. Prof.  
 Dr. R. Goldschmidt. Mit 77 Abb.  
 (Bd. 253.)
- Tierkunde, Eine Einführung in die  
 Zoologie. Von Privatdozent Dr. R.  
 Hennings. Mit 31 Abb. (Bd. 142.)
- Lebensbedingungen und Verbreitung  
 der Tiere. Von Prof. Dr. D. Maas.  
 Mit 11 Karten und Abb. (Bd. 139.)
- Zweigeitalt der Geschlechter in der  
 Tierwelt (Dimorphismus). Von Dr. Fr.  
 Knauer. Mit 37 Fig. (Bd. 143.)
- f. auch Aquarium, Bakterien, Haus-  
 tiere, Korallen, Lebewesen, Schädlinge,  
 Urtiere, Vogelleben, Vogelzug, Wirbel-  
 tiere.
- Tierzucht** siehe Abt. VI: Kleintierzucht,  
 Tierzüchtung.
- Trigonometrie, Ebene, z. Selbstunterr.** V.  
 Prof. B. Cranz. 2. Aufl. M. 50 Fig.  
 (Bd. 431.)
- Sphärische Tr. Von Prof. B. Cranz.  
 (Bd. 605.)
- Tuberkulose, Die, Wesen, Verbreitung,  
 Ursache, Verhütung und Heilung.** Von  
 Generalarzt Prof. Dr. W. Schumburg.  
 2. Aufl. M. 1 Taf. u. 8 Fig. (Bd. 47.)
- Turnen.** Von Oberl. F. Eckardt. Mit  
 1 Bildnis Jahns. (Bd. 583.)
- f. auch Leibübungen, Anatomie d.  
 Menschen Bd. VI.
- Urtiere, Die, Einführung i. d. Wissenschaft  
 vom Leben.** Von Prof. Dr. R. Gold-  
 schmidt. 2. Aufl. M. 14 Abb. (Bd. 160.)
- Urgait, Der Mensch d. u. Vier Vorlesung,  
 aus der Entwicklungs-geschichte des Men-  
 schengeschlechtis.** Von Dr. A. Heißborn.  
 3. Aufl. Mit zahlr. Abb. (Bd. 62.)
- Vektorrechnung, Einführung in die.** Von  
 Prof. Dr. F. Jung. (Bd. 668.)
- Verbindungen, Körperliche, im Kindesalter  
 u. ihre Verhütung.** Von Dr. M. David.  
 Mit 26 Abb. (Bd. 321.)
- Vererbung, Exp. Abstammgs.- u. V.-Lehre.**  
 Von Prof. Dr. E. Lehmann. Mit 20  
 Abbildungen. (Bd. 379.)
- Geistige Veranlagung u. B. Von Dr.  
 phil. et med. G. Sommer. (Bd. 512.)
- Vogelleben, Deutsches, Zugleich als Er-  
 scheinungsbuch für Vogelreunde.** V. Prof.  
 Dr. A. Voigt. 2. Aufl. (Bd. 221.)
- Vogelzug und Vogelschutz.** Von Dr. W. R.  
 Eckardt. Mit 6 Abb. (Bd. 218.)
- Wahrscheinlichkeitsrechnung, Einführ. in  
 die.** Von Prof. Dr. R. Suppan-  
 tischik. (Bd. 580.)
- Wald, Der dtische.** V. Prof. Dr. S. Haus-  
 rath. 2. Aufl. M. Bilderanb. u. 2. Karten.  
 — siehe auch Holz Abt. VI. (Bd. 153.)



**Elektrische Kraftübertragung, Die.** V. Ing. P. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.)  
**Elektrochemie.** Von Prof. Dr. R. Arndt. Mit 38 Abb. (Bd. 284.)  
**Elektrotechnik, Grundlagen d. E. B. Obering. u. Kottb.** 2. Aufl. M. 74 Abb. (391.)  
— f. auch Drähte u. Kabel, Telegraphie.  
**Erbrecht, Testamenterrichtung und E. von Prof. Dr. F. Leonhard.** (Bd. 429.)  
**Ernährung u. Nahrungsmittel f. Abt. V. Farben u. Farbstoffe.** F. Erzeug. u. Verwendung. V. Dr. A. Bart. 31 Abb. (Bd. 483.)  
— siehe auch Licht Abt. V.  
**Fernsprechtechnik f. Telegraphie.**  
**Feuerungsmaschinen, Industr. u. Dampfessel.** F. Ing. J. E. Mayer. 88 Abb. (Bd. 348.)  
**Finanzwissenschaft.** Von Prof. Dr. E. B. Altmann. 2 Bde. 2. Aufl. I. Allg. Teil. II. Besond. Teil. (Bd. 549—550.)  
— siehe auch Geldwesen.  
**Funkentelegraphie** siehe Telegraphie.  
**Fürsorge** siehe Kriegsbeschädigtenfürsorge, Kinderfürsorge.  
**Garten, Der Kleingarten.** B. Hauptchriftl. Joh. Schneider. 2. Aufl. Mit Abb. (Bd. 498.)  
— Der Hausgarten. Von Gartenarchitekt W. Schubert. Mit Abb. (Bd. 502.)  
— siehe auch Blumen.  
**Gartenkunst, Gesch. d. G. B. Vaurat Dr.-Ing. Chr. Mand.** M. 41 Abb. (Bd. 274.)  
**Gartenstadtbevægung, Die.** Von Landeswohnungsinспекtor Dr. S. Kampffmeyer. 2. Aufl. M. 43 Abb. (Bd. 259.)  
**Gefängniswesen f. Verbrechen.**  
**Geldwesen, Zahlungsverkehr u. Vermögensverwaltung.** Von G. Maier. 2. Aufl. (398.)  
— f. a. Finanzwissensch.; Münze Abt. IV.  
**Genußmittel** siehe Arzneimittel und Genußmittel, Tabak.  
**Geschäfte.** Von Generalmajor a. D. R. Bahu. (Bd. 365.)  
**Gewerblicher Rechtsschutz i. Deutschland.** B. Patentanw. B. Tollsdorf. (Bd. 138.)  
— siehe auch Urheberrecht.  
**Graphische Darstell., Die.** V. Hofrat Prof. Dr. F. Auerbach. M. 100 Abb. (Bd. 437.)  
**Handel, Geschichte d. Welth.** Von Realgymnasialdirektor Dr. M. G. Schmidt. 3. Aufl. (Bd. 118.)  
— Geschichte des deutschen Handels, Seit d. Ausgang des Mittelalters. Von Dir. Prof. Dr. W. Langenbeck. 2. Aufl. Mit 16 Tabellen. (Bd. 237.)  
**Handfeuerwaffen, Die.** Entwickl. u. Techn. V. Major R. Weiß. 69 Abb. (Bd. 364.)  
**Handwerk, D. Deutsche, in f. Kulturgeschichte.** Entwicklg. V. Geh. Schulr. Dr. E. Otto. 4. Aufl. M. 33 Abb. auf 12 Taf. (Bd. 14.)  
**Haushalt f. Chemie, Desinfektion, Garten, Jurisprudenz, Physik; Nahrungsmittel** Abt. IV; Bakterien Abt. V.  
**Häuserbau** siehe Baufunde, Beleuchtungsweisen, Heizung und Lüftung.

**Hebezeuge, Hilfsmittel zum Heben fester, flüssiger und gasf. Körper.** Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2. Aufl. M. 67 Abb. (Bd. 196.)  
**Heizung und Lüftung.** Von Ingenieur J. E. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.)  
**Holz, Das H., seine Bearbeitung u. seine Verwendg.** V. Insp. J. Großmann. Mit 39 Originalabb. i. T. (Bd. 473.)  
**Hotelwesen, Das.** Von B. Damm-Étienne. Mit 30 Abb. (Bd. 331.)  
**Hüttenwesen** siehe Eisenhüttenwesen.  
**Japaner, Die, i. d. Weltwirtschaft.** V. Prof. Dr. R. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.)  
**Immunitätslehre f. Abwehrkräfte** Abt. V.  
**Ingenieurtechnik, Schöprungen d. J. der Neuzeit.** Von Geh. Regierungsrat M. Geitel. Mit 32 Abb. (Bd. 28.)  
**Instrumente** siehe Optische J.  
**Kabel f. Drähte und K.**  
**Kälte, Die, ihr Wesen, ihre Erzeugung und Verwertung.** Von Dr. S. Alt. Mit 45 Abb. (Bd. 311.)  
**Kaufmann, Das Recht des K. Ein Leitfa- den f. Kaufleute, Studier. u. Juristen.** V. Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 409.)  
**Kaufmännische Angestellte, D. Recht d. i. K.** Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 361.)  
**Kinderfürsorge.** Von Prof. Dr. Chr. J. Klumker. (Bd. 620.)  
**Kinematographie.** Von Dr. S. Lehmann. Mit Abb. 2. Aufl. von Dr. W. Merté. (Bd. 358.)  
**Klein- u. Straßenbahnen, Die.** V. Obering. a. D. Oberlehrer A. Liebmann. Mit 85 Abb. (Bd. 322.)  
**Kleintierzucht, Die.** Von Hauptchriftleiter Joh. Schneider. Mit 59 Fig. i. Text u. auf 6 Tafeln. (Bd. 604.)  
— siehe auch Tierzüchtung.  
**Kohlen, Unsere.** V. Bergass. B. Kulu. Mit 60 Abb. i. Text u. 3 Taf. (Bd. 396.)  
**Kolonialbotanik.** Von Prof. Dr. F. Lobler. Mit 21 Abb. (Bd. 184.)  
**Kolonisation, Sincere.** Von A. Brenning. (Bd. 261.)  
**Konservierung** siehe Desinfektion.  
**Konsumgenossenschaft, Die.** Von Prof. Dr. F. Staudinger. (Bd. 222.)  
— f. auch Mittelstandsbewegung, Wirtschaftliche Organisationen.  
**Kraftanlagen** siehe Feuerungsanlagen und Dampfessel, Dampfmaschine, Wärmekraftmaschine, Wasserkraftmaschine.  
**Kraftübertragung, Die elektrische.** Von Ing. P. Köhn. Mit 137 Abb. (Bd. 424.)  
**Krieg, Kulturgeschichte d. K.** V. Prof. Dr. R. Beule, Geh. Hofrat Prof. Dr. E. Bethe, Prof. Dr. B. Schmeidler, Prof. Dr. A. Doren, Prof. D. B. Serre. (Bd. 561.)

**Kriegsbeschädigtenfürsorge.** In Verbindung mit Med.-Rat, Oberstabsarzt u. Chefarzt Dr. Rebenstich, Gewerbeschuldir. S. Bad, Direktor des Städt. Arbeitsamts Dr. P. Schlotter herausgeg. von Dr. E. Kraus, Leiter des Städt. Fürsorgeamts für Kriegshinterbliebene in Frankfurt a. M. Mit 2 Abbildungstafeln. (Bd. 523.)

**Kriegsschiffe.** Ihre Entstehung und Verwendung. Von Geh. Marinebaurat a. D. E. Krieger. 2. Aufl. von Marinebaurat Fr. Schürer. Mit 62 Abbildungen. (Bd. 389.)

**Kriminalistik, Moderne.** Von Amtsrichter Dr. A. Sellwig. M. 18 Abb. (Bd. 476.)  
— f. a. Verbrechen, Verbrecher.

**Küche** siehe Chemie in Küche und Haus.

**Landwirtschaft, Die.** Dr. W. Claassen. 2. Aufl. M. 15 Abb. u. 1 Karte. (215.)  
— f. auch Agrilchurchemie, Kleintierzucht, Guätsstoff, Tierzüchtung; Haustiere, Tierkunde Abt. V.

**Landwirtschaftl. Maschinenkunde.** V. Prof. Dr. G. Fischer. 2. Aufl. M. Abb. (316.)

**Luftfahrt, Die,** ihre wissenschaftlichen Grundlagen und ihre technische Entwicklung. Von Dr. R. Nimführ. 3. Aufl. v. Dr. Fr. Suth. M. 60 Abb. (Bd. 300.)

**Luftstickstoff, Der, u. f. Verw.** V. Prof. Dr. R. Kaiser. M. 13 Abb. (Bd. 313.)

**Mästung, Heizung und L.** Von Ingenieur J. C. Mayer. Mit 40 Abb. (Bd. 241.)

**Marr, Karl, Versuch einer Einführung.** Von Prof. Dr. R. Wilbrandt. (621.)  
— f. auch Sozialismus.

**Maschinen f. Sebezeuge, Dampfmaschine, Landwirtschaftl. Maschinenkunde, Wärmekraftmasch., Wasserkraftmasch.**

**Maschinenelemente.** Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2. A. M. 175 Abb. (Bd. 301.)

**Maße und Messen.** Von Dr. W. Block. Mit 34 Abb. (Bd. 355.)

**Mechanik.** V. Prof. Dr. G. Hamel. 3 Bde. I. Grundbegriffe d. M. II. M. der festen Körper. III. M. d. Flüss. u. luftförm. Körper. (Bd. 684/686.)  
— Aufgaben aus der technischen M. f. d. Schul- u. Selbstunterricht. V. Prof. R. Schmitt. M. zahlr. Fig. I. Bewegungsl. Statik. 156 Aufg. u. Lösungen. II. Dynam. 140 A. u. Löf. (Bd. 558/559.)  
— Messen siehe Maße und Messen.

**Metalle, Die.** Von Prof. Dr. A. Scheib. 3. Aufl. Mit 11 Abb. (Bd. 29.)

**Miete, Die, nach d. BGB.** Ein Handb. über f. Juristen, Mieter u. Vermieter. V. Justizrat Dr. M. Strauß. (194.)

**Mikroskop, Das.** Gemeinverständlich dargestellt von Prof. Dr. W. Scheffer. 2. Aufl. Mit 99 Abb. (Bd. 35.)

**Milch, Die, und ihre Produkte.** Von Dr. A. Reib. Mit 16 Abb. (Bd. 362.)

**Mittelstandsbewegung, Die moderne.** Von Dr. L. Müffelmann. (Bd. 417.)  
— siehe Konsumgenoss., Wirtschaftl. Org.

**Nahrungsmittel f. Abt. V.**

**Naturwissensch. u. Technik, Am sauf. Wehstuf d. Zeit, überl. üb. d. Wirken. d. Entw. d. N. u. L. a. d. gef. Kulturleb.** V. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Launhardt. 3. Aufl. Mit 3 Abb. (Bd. 23.)

**Nautik.** Von Dir. Dr. J. Möller. Mit 58 Abb. (Bd. 255.)

**Optischen Instrumente, Die.** Lupe, Mikroskop, Fernrohr, photogr. Objektiv u. ihnen verw. Instr. Von Prof. Dr. M. v. Rohr. 3. Aufl. M. 89 Abb. (Bd. 88.)

**Organisationen, Die wirtschaftlichen.** Von Prof. Dr. E. Lederer. (Bd. 428.)

**Östmark, Die, Eine Einführ. i. d. Probleme ihrer Wirtschaftsgesch.** Org. von Prof. Dr. W. Ritscherlich. (Bd. 351.)

**Patente u. Patentrecht f. Gewerbl. Rechtszsch.** **Perpetuum mobile, Das.** V. Dr. Fr. Schaf. Mit 38 Abb. (Bd. 462.)

**Photochemie.** Von Prof. Dr. G. Kümmerell. 2. Aufl. Mit 23 Abb. i. Tert u. auf 1 Tafel. (Bd. 227.)

**Photographie, Die, ihre wissenschaftlichen Grundlagen u. i. Anwendung.** V. Dr. D. Prelinger. 2. Aufl. Mit 166. (414.)  
— Die künstlerische Ph. V. Dr. W. Warstat. Mit Bilderanl. (2 Tafeln). (410.)  
— Angewandte Liebhaber-Photographie, ihre Technik und ihr Arbeitsfeld. Von Dr. W. Warstat. Mit 166. (Bd. 535.)

**Phnisi in Küche und Haus.** Von Prof. Dr. S. Speittkamp. M. 51 Abb. (Bd. 478.)  
— siehe auch Phnisi in Abt. V.

**Postwesen, Das.** Von Kaiserl. Oberpostrat D. Sieblitz. 2. Aufl. (Bd. 182.)

**Rechenmaschinen, Die, und das Maschinenrechnen.** Von Reg.-Rat Dipl.-Ing. R. Lenz. Mit 43 Abb. (Bd. 490.)

**Recht** siehe Erbrecht, Gewerbl. Rechtsschutz, Kaufn., Angef., Urheberrecht, Verbrechen, Kriminalistik, Verfassungsrecht, Zivilprozessrecht.

**Rechtsprobleme, Moderne.** V. Geh. Justizr. Prof. Dr. J. Kohler. 3. Aufl. (Bd. 128.)

**Salzlagerrstätten, Die deutschen, Ihr Vorkommen, ihre Entstehung und die Bewertung ihrer Produkte in Industrie und Landwirtschaft.** Von Dr. E. Riemann. Mit 27 Abb. (Bd. 407.)  
— siehe auch Geologie Abt. V.

**Schiffbau** siehe Kriegsschiffe.

**Schmuckst., Die, u. d. Schmucksteinindustr.** V. Dr. A. Eppeler. M. 64 Abb. (Bd. 376.)

**Soziale Bewegungen und Theorien bis zur modernen Arbeiterbewegung.** Von G. Maier. 5. Aufl. (Bd. 2.)  
— f. a. Arbeiterschutz u. Arbeiterversicher. **Sozialismus, Geich. der sozialist. Ideen i. 19. Jrh. B. Privatsoz. Dr. Fr. Müll. 2. A. I: D. ration. Soz. II: Proudhon u. d. entwicklungsgesch. Soz. (Bd. 269/270.)**

- Sozialismus** siehe auch **Marx**; Rom, Soziale Kämpfe im alten Rom. Abt. IV. Spinneret, Die. Von Dir. Prof. M. Lehmann. Mit 35 Abb. (Bd. 338.)  
**Sprengstoffe**, Die, ihre Chemie u. Technologie. V. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Biederermann. 2. Aufl. M. 12 Fig. (286.)  
**Staat** siehe Abt. IV.  
**Statik**, Mit Einschluß der Festigkeitslehre. Von Reg.-Baum. Baugewerkschuldirekt. A. Schan. M. 149 Fig. i. T. (Bd. 497.)  
— siehe auch **Mechanik**, Aufg. a. d. M. I.  
**Statistik**, V. Prof. Dr. S. Schott. (442.)  
**Strafe und Verbrechen**, Geschichte u. Organik, d. Gefängniswes. V. Strafanstaltsdir. Dr. med. B. Polliß. (Bd. 323.)  
**Straßenbahnen**, Die Klein- u. Straßenb. Von Oberingenieur a. D. Oberlehrer A. Liebmann. M. 82 Abb. (Bd. 322.)  
**Tabak**, Der, Anbau, Handel u. Verarbeitung. V. Jac. Wolf. M. 17 Abb. (Bd. 416.)  
**Technik**, Die chemische. Von Dr. A. Müller. Mit 24 Abb. (Bd. 191.)  
**Telegraphie**, Das Telegraphen- u. Fernsprechwesen. Von Kaiserl. Oberpostrat D. Sieblitz. 2. Aufl. (Bd. 183.)  
— **Telegraphen- und Fernsprechtechnik** in ihrer Entwicklung. V. Oberpost-Dir. S. Fried. 2. Aufl. Mit 65 Abb. (Bd. 235.)  
— **Die Funkenteleg.** V. Telegr.-Ress. S. Thurn. 4. Aufl. M. 51 Abb. (Bd. 167.)  
— siehe auch **Draht** und **Kabel**.  
**Textamenterrichtung und Erbrecht**, Von Prof. Dr. F. Leonhard. (Bd. 429.)  
**Thermodynamik**, Praktische, Aufgaben u. Beispiele zur mechanischen Wärmelehre. Von Geh. Bergrat Prof. Dr. R. Vater. Mit 40 Abb. i. Text u. 3 Taf. (Bd. 596.)  
— siehe auch **Wärmelehre**.  
**Tierzüchtung**, Von Tierzucht-director Dr. G. Wilsdorf. Mit 40 Abb. im Text und 12 Taf. 2. Aufl. (Bd. 369.)  
— siehe auch **Kleintierzucht**.  
**Uhr**, Die, Grundlagen u. Technik d. Zeitmessg. V. Prof. Dr.-Ing. S. Bod. 2., umgearb. Aufl. Mit 55 Abb. i. T. (216.)  
**Urheberrecht**, Das Recht an Schrift- und Kunstwerken. Von Rechtsanw. Dr. R. Mothes. (Bd. 435.)  
— siehe auch **gewerblich. Rechtsschutz**.  
**Verbrechen**, Strafe und V. Geschichte u. Organisation d. Gefängniswesens. V. Strafanst.-Dir. Dr. med. B. Polliß. (Bd. 323.)  
— **Moderne Kriminalistik**, V. Amtsrichter Dr. A. Sellwig. M. 18 Abb. (Bd. 476.)  
**Verbrecher**, Die Psychologie des V. (Kriminalpsych.) V. Strafanstaltsdir. Dr. med. B. Polliß. 2. Aufl. M. 5 Diagr. (Bd. 248.)  
— i. a. **Handschriftenbeurt.** Abt. I.  
**Verfassung**, Grundz. d. V. d. Deutsch. Reiches. V. Geheimrat Prof. Dr. E. Loening. 4. Aufl. (Bd. 34.)  
**Verfassung und Verwaltung der deutschen Städte**, Von Dr. M. Schmid. (466.)  
— **Deutsch. Verfassg.** i. geschichtl. Entw. v. Br. Dr. E. Hubrich. 2. Aufl. (Bd. 80.)  
**Verkehrsentwicklung i. Deutschl.** 1800 bis 1900 (fortgef. b. z. Gegenwart). Vorträge über Deutschlands Eisenbahnen u. Binnenwasserstraßen und ihre Entwicklung und Verwaltung wie ihre Bedeutung f. d. heutige Volkswirtschaft. Von Prof. Dr. W. Loh. 4. Aufl. (Bd. 15.)  
**Versicherungswesen**, Grundzüge des V. (Privatversicher.). V. Prof. Dr. phil. et jur. A. Manes. 3. Aufl. (Bd. 105.)  
**Waffentechnik** siehe **Handfeuerwaffen**.  
**Wald**, Der deutsche. V. Prof. Dr. Hausvath. 2. Aufl. Bilderang. u. Kart. (Bd. 153.)  
**Wärmekraftmaschinen**, Die neueren. Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. 2 Bde. I: Einführung in die Theorie u. d. Bau d. Gasmasc. 5. Aufl. M. 42 Abb. (Bd. 21.)  
II: Gaserzeuger, Großgasmasc., Dampf- u. Gasturb. 4. Aufl. M. 43 Abb. (Bd. 86.)  
— siehe auch **Kraftanlagen**.  
**Wärmelehre**, Einführ. i. d. techn. (Thermodynamik). Von Geh. Bergrat Prof. R. Vater. M. 40 Abb. i. Text. (Bd. 516.)  
— i. auch **Thermodynamik**.  
**Wasser**, Das. Von Geh. Reg.-Rat Dr. D. Anselmino. Mit 44 Abb. (Bd. 291.)  
— i. a. **Luft**, **Wass.**, **Licht**, **Wärme** Abt. V.  
**Wasserkraftmaschinen**, Die, u. d. Ausnütg. d. Wasserkräfte. V. Kais. Geh. Reg.-Rat A. v. Bering. 2. Aufl. M. 57 Abb. (Bd. 228.)  
**Weidwerk**, Das deutsche. V. Forstmeister G. Frhr. v. Nordenflicht. M. Titelbild. (Bd. 436.)  
**Weinbau und Weinbereitung**, Von Dr. F. Schmitthener. 34 Abb. (Bd. 332.)  
**Wethandel** siehe **Handel**.  
**Wirtschaftsgeographie** Von Prof. Dr. F. Heiderich. (Bd. 633.)  
**Wirtschaftsgesch.** i. Antike W., Ostmark.  
**Wirtschaftsleben**, Deutsch. Aufgeogr. Grundl. gesch. v. Prof. Dr. Chr. Gruber. 3. Aufl. v. Dr. S. Reinlein. (42.)  
— **Die Entwicklung des deutschen Wirtschaftslebens i. letzten Jahrh.** V. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. L. Wohle. 3. Aufl. (57.)  
— **Deutschl. Stellung i. d. Weltwirtschaft.** V. Prof. Dr. B. Arndt. 2. Aufl. (Bd. 179.)  
— **Die Japaner in d. Weltwirtschaft.** V. Prof. Dr. R. Rathgen. 2. Aufl. (Bd. 72.)  
**Wirtschaftlichen Organisationen**, Die. Von Prof. Dr. E. Lederer. (Bd. 428.)  
— i. **Konjungenoss.**, **Mittelstandsbeweg.**  
**Zeichnen**, Techn. Von Prof. Dr. Horstmann. (Bd. 548.)  
**Zeitungswesen**, V. Dr. S. Diez. (Bd. 328.)  
**Zivilprozeßrecht**, Das deutsche. Von Justizrat Dr. M. Strauß. (Bd. 315.)

== Weitere Bände sind in Vorbereitung. ==



BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Krakowskiej

I 369

KS Sam. 1890/73 - 100 000 egz.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000295847