

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen

Organische Chemie

Mitteregger, Josef

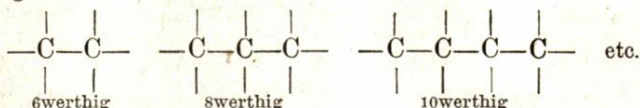
Wien, 1879

II. Gruppe. Fettkörper und verwandte Substanzen

II. Gruppe.

Fettkörper und verwandte Substanzen.

Die hierher gehörigen Verbindungen werden unter dem Namen Fettkörper zusammengefasst, weil sie zum Theil Bestandtheile der Fette, zum Theil daraus abgeleitete Verbindungen, Derivate der Fette sind oder wenigstens mit denselben in sehr inniger Beziehung stehen. Die Grundlage derselben bilden Kohlenstoffkerne, in denen die Kohlenstoffatome in einer offenen Kette aneinander gereiht, in der Weise mit einander verbunden sind, dass jedes eine Verbindungseinheit zur Anziehung des andern verbraucht hat. Die mittleren Glieder der Kette haben somit noch zwei, während die Endglieder drei freie Verbindungseinheiten enthalten. Z. B.



Es sind somit n Kohlenstoffatome $2n + 2$ werthig.

Die einfachsten gesättigten Verbindungen dieser Kohlenstoffkerne sind die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in denen alle Werthigkeitsarme mit Wasserstoff abgesättigt sind und deren allgemeine Formel C_nH_{2n+2} ist. Aus jedem dieser Kohlenwasserstoffe leiten sich durch Austritt von 1 oder mehr Atome Wasserstoff ein- oder mehrwerthige Radicale, durch Eintritt von Hydroxyl oder Sauerstoff an Stelle des Wasserstoffs ein- oder mehrwerthige Alkohole oder Säuren ab.

Die aus einem solchen Kohlenwasserstoff abgeleiteten heterologen Verbindungen bilden eine natürliche Gruppe, eine genetische Reihe.

I. Methangruppe.

Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff.

Der diesen Verbindungen zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ist das

Sumpfgas oder Methan, CH_4 auch

Methylwasserstoff, $\left. \begin{array}{l} CH_3 \\ H \end{array} \right\}$ genannt.

Dieses Gas bildet sich bei der trockenen Destillation und bei der langsamen Zersetzung organischer Substanzen unter Luftabschluss und findet sich daher im Leuchtgas, in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt.

Durch Synthese entsteht es, wenn über glühendes Kupfer Schwefel-

wasserstoff und Schwefelkohlenstoff geleitet wird. Gewöhnlich stellt man es durch Glühen von Natriumacetat mit Aetznatron dar:



Farb- und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet. Chlor wirkt auf Sumpfgas im zerstreuten Sonnenlichte derart ein, dass die Wasserstoffatome successive durch Chloratome ersetzt werden, und es entstehen der Reihe nach: CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 u. CCl_4 .

Methylverbindungen.

Methylalkohol, CH_4O oder $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O}$ oder CH_3OH bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt. Durch Synthese erhält man ihn, wenn man Sumpfgas mit Chlor behandelt und das dabei entstandene Methylchlorid in verschlossenen Gefässen längere Zeit mit Kalilauge erhitzt:

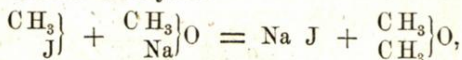


Man stellt den Holzgeist aus dem wässerigen Destillationsproducte des Holzes dar, indem man dasselbe mit Kalk neutralisirt und destillirt. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Chlorcalcium im Wasserbade eingedampft, wobei die Verunreinigungen entweichen, und der Methylalkohol mit Chlorcalcium verbunden zurückbleibt. Bei höherer Temperatur entweicht daraus auch der Methylalkohol, den man über gebranntem Kalk rectificirt.

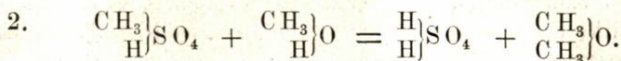
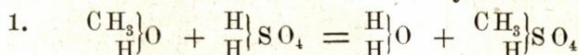
Der Methylalkohol ist eine farblose geistig riechende Flüssigkeit von 0.814 spec. Gew., siedet bei 65°C . und brennt angezündet mit schwach leuchtender Flamme. Er lässt sich mit Wasser, Alkohol oder Aether in allen Verhältnissen mischen, löst wie der Weingeist Harze, ätherische Oele und andere Stoffe auf und gleicht in den meisten Beziehungen dem Weingeist, daher kann er wie dieser zu ähnlichen Zwecken verwendet werden. Alkalimetalle lösen sich darin unter Wasserstoffentwicklung auf, wobei sich ein Methylat bildet,

z. B. Natriummethylat $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \text{O}$. Mit Calciumcarbonat bildet er eine Verbindung, welche bei 100° noch nicht zerlegt wird. Unter Einwirkung oxydirender Agentien geht er in Ameisensäure über; mit Chlorkalk destillirt liefert er Chloroform.

Methyläther, $\begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{smallmatrix} \text{O}$, erhält man durch Wechselzersetzung von Jodmethyl und Natriummethylat:



oder wenn man Methylalkohol und Schwefelsäure destillirt. Hiebei bildet sich zuerst Methylschwefelsäure, welche durch eine neue Menge Methylalkohol sich in Schwefelsäure und Methyläther umsetzt:



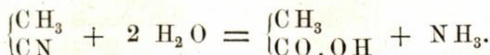
Er ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei -21° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Methylechlorid, $\text{CH}_3 \text{Cl}$ oder $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ ist das Hauptproduct bei der Einwirkung gleicher Raumtheile Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man es dar durch Destillation eines Gemenges von Methylalkohol, Kochsalz und Schwefelsäure. Es ist ein ätherartig riechendes Gas, welches sich bei -20° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

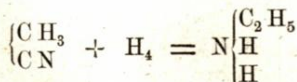
Chloroform, CHCl_3 , entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas, Methylechlorid, bei der Destillation des Holzgeistes, Alkohols oder essigsaurer Salze mit Chlorkalk. Man stellt es gewöhnlich durch Destillation von 4 T. Alkohol, 3 T. Wasser und 1 T. Chlorkalk dar. Das Destillat wird mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und über Schwefelsäure destillirt. Das Chloroform ist eine farblose, süßlich ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Dichte $= 1.48$ ist, und welche bei 61° siedet. Es löst sich sehr wenig im Wasser, reichlich in Alkohol und Aether und ist schwer entzündlich. Sein Dampf zeigt eingeathmet vorübergehende Bewusst- und Gefühllosigkeit, weshalb es bei schmerzhaften Operationen gebraucht wird. Auch äusserlich angewendet, wirkt es schmerzstillend. Es dient ferner als Lösungsmittel für Schwefel, Phosphor, Fette und Harze.

Methylecyanid, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ und **Isomethylecyanid**, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NC} \end{array}$. Diese beiden isomeren Cyanide erhält man gleichzeitig, wenn man Methyljodid mit Silbercyanid erhitzt, als farblose Flüssigkeiten.

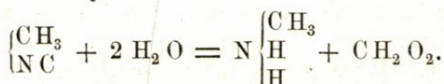
Das Methylecyanid oder Acetonitril siedet bei 77° , riecht ätherisch und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt, verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak:



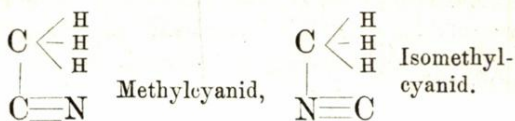
Mit Wasserstoff im Entstehungszustande vereinigt es sich zu Aethylamin:



Das Isomethylcyanid, $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NC} \end{Bmatrix}$, siedet bei 55° und hat einen äusserst unangenehmen Geruch. Es wird durch Säuren leicht zersetzt unter Bildung von Methylamin und Ameisensäure:



Aus diesen Zersetzungsweisen geht hervor, dass im Methylcyanid das Cyan durch das Kohlenstoffatom und im Isomethylcyanid durch das Stickstoffatom mit dem Methyl zusammenhängt, und ihre Structurformeln sind:



Es ist somit im ersteren das gewöhnliche Cyan, im letzteren das Isocyan enthalten.

Formylverbindungen.

Methylaldehyd oder **Formaldehyd**, CH_2O oder $\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{CHO} \end{Bmatrix}$, entsteht durch Oxydation von Methylalkohol, wenn man dessen Dämpfe mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale leitet. Er bildet ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Durch Sauerstoffaufnahme geht er in Ameisensäure über.

Ameisensäure, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{CHO} \end{Bmatrix} \text{O}$ oder $\begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$ findet sich im fertigen Zustande in den Waldameisen, in den Brennesseln, Fichtennadeln etc. Sie entsteht bei der Oxydation des Methylalkohols und vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl u. s. w. Durch Synthese erhält man Ameisensäure, indem man Kohlenoxyd durch kochende Kalilauge leitet, wobei sich Kaliumformat bildet.

$\text{KOH} + \text{CO} = \text{KCHO}_2$, oder wenn man Kohlensäure und Wasserdampf mit Kalium zusammenbringt. Hiebei entsteht Kalium-Hydrocarbonat und Kaliumformat:



In reichlicher Menge erhält man Ameisensäure durch längeres Erhitzen von krystallisirter Oxalsäure mit Glycerin bei 90° . Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäure und Ameisensäure:



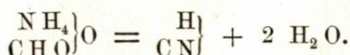
Zur Flüssigkeit setzt man Wasser und destillirt, wodurch verdünnte Ameisensäure erhalten wird. Diese sättigt man mit Bleioxyd

und erhält durch Eindampfen das Bleisalz, welches man in einer Retorte unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die reine concentrirte Ameisensäure überdestillirt.

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend und nach Ameisen riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch erstarrt, bei 99° siedet und eine Dichte von 1.25 besitzt. Ihr Dampf ist brennbar, sie erzeugt auf der Haut Blasen. Mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser, durch oxydirende Substanzen in Kohlensäure und Wasser. Silbernitrat wird durch dieselbe zu Metall reducirt.

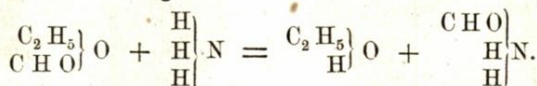
Die ameisensauren Salze oder Formate entstehen durch Auflösen der Metalloxyde in Ameisensäure oder durch doppelte Zersetzung. Sie sind alle löslich und reduciren Silbernitrat.

Ammoniumformat, $\begin{smallmatrix} \text{NH}_4 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix} \text{O}$, ist krystallisirbar; die Krystalle zerfallen beim raschen Erhitzen in Blausäure und Wasser:



Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure durch Aufnahme von Wasser leicht in Ammoniumformat. Die Blausäure ist das Nitril der Ameisensäure.

Formamid, $\begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N}$ entsteht durch Erhitzen von Aethylformat mit trockenem Ammoniakgas:

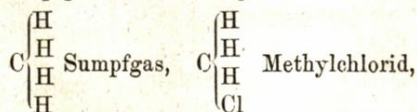


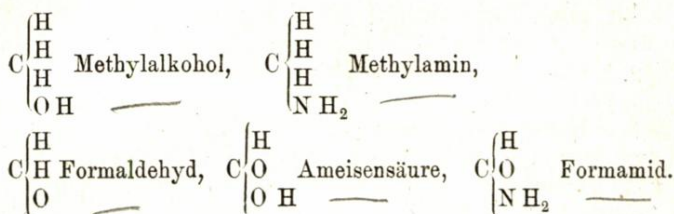
Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet. Durch Wasseraufnahme geht es in Ammoniumformat über.

Rückblick.

In den Methylverbindungen findet sich die einwerthige Atomgruppe Methyl CH_3 als Alkoholradical. Werden in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff vertreten, so entsteht das einwerthige Säureradical Formyl CHO , welches den Ameisensäure- oder Formylverbindungen zu Grunde liegt.

Die Ableitung der Verbindungen dieser genetischen Reihe aus dem Sumpfgas wird in folgender Weise ersichtlich:

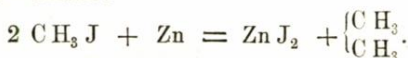




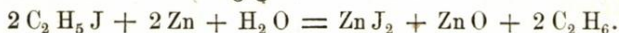
2. Aethangruppe.

Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff.

Der Kohlenwasserstoff, aus welchem diese Verbindungen abgeleitet werden, ist das **Aethan**, **Dimethyl**, oder **Aethylwasserstoff**, C_2H_6 oder $\left\{ \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{array} \right\}$ oder $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht durch Synthese, wenn man Methyljodid mit Zink in verschlossenen Röhren auf 150° erhitzt:



Aus Aethyljodid erhält man ihn dadurch, dass man dasselbe mit Zink und Wasser in der angegebenen Weise erhitzt:



Das Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches mit wenig leuchtender Flamme verbrennt. Mit Chlorgas gemischt bildet es im zerstreuten Tageslichte, als erstes Substitutionsproduct, Aethylchlorid $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ Cl}$, als letztes Kohlenstoffhexachlorid $\text{C}_2 \text{ Cl}_6$.

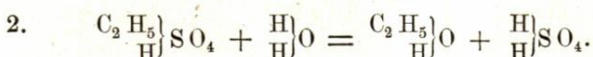
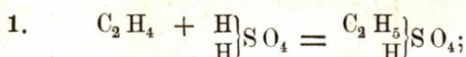
Aethylverbindungen.



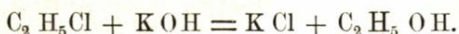
$\left\{ \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_2 \end{array} \right\} \cdot \text{O H}$, schlechtweg Alkohol oder Weingeist genannt, bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, und findet sich in geistigen Getränken, Wein, Bier, Branntwein. Der Zerfall des Zuckers bei der Gährung wird durch die Gleichung:



Darstellung. Durch Synthese erhält man Alkohol aus Acetylen $\text{C}_2 \text{ H}_2$, welches sich leicht mit Wasserstoff zu Aethylen $\text{C}_2 \text{ H}_4$ vereinigt. Leitet man Aethylen in concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich Aethylschwefelsäure, welche mit Wasser verdünnt und destillirt in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt:



Auch erhält man Alkohol aus Aethylchlorid durch Erhitzen desselben mit Kalilauge:



Im Grossen erzeugt man Alkohol durch Gährenlassen zuckerhaltiger Flüssigkeiten (Korn- oder Kartoffelmaische) und wiederholte Destillation der vergohrenen Flüssigkeit bei möglichst niedriger Temperatur. Der Alkohol siedet bei 78° , daher verflüchtigt er sich leichter als das Wasser und kann durch Destillation vom letzteren grösstentheils getrennt werden. Durch wiederholte Rectification gelingt es aber nur einen Alkohol zu gewinnen, der noch immer 5—10% Wasser enthält (höchst rectificirter Alkohol). Die letzten Mengen Wasser können ihm nur durch chemische Mittel, wie geschmolzenes Chlorcalcium, ungelöschten Kalk etc., entzogen werden. Um wasserfreien, sog. absoluten Alkohol zu erzeugen, digerirt man starken Alkohol in einem Destillirgefässe einige Zeit mit ungelöschtem Kalk und destillirt ihn dann bei gelinder Wärme ab.

Eigenschaften. Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Seine Dichte ist 0.794, Siedepunkt 78° , er wird bei der grössten Kälte nicht fest (Weingeist-Thermometer). Der Alkohol brennt, angezündet, mit blassblauer, schwach leuchtender Flamme. Er zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in jedem Verhältnisse, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt. Absoluten Alkohol muss man daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahren.

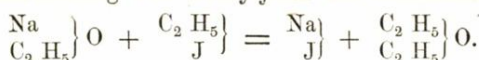
Alkohol ist wie das Wasser ein allgemeines Lösungsmittel für verschiedene Stoffe. Concentrirter Alkohol wirkt giftig, mit Wasser verdünnt, bewirkt er, in grösserer Menge genossen, vorübergehende Vergiftungserscheinungen (Rausch), mässig genossen, veranlasst er eine erhöhte Thätigkeit der Respirationsorgane und damit eine gewisse Aufregung; er ist der wirksame Bestandtheil der geistigen Getränke. Einigen Salzen gegenüber verhält sich der Alkohol wie Wasser, er verbindet sich mit denselben und vertritt das Krystallwasser. So erhält man aus einer Auflösung von Chlorcalcium in Alkohol Krystalle von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$. Durch Oxydation wird der Alkohol zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure verwandelt.

Der im Handel vorkommende Alkohol enthält immer einige Procente Wasser. Je grösser sein Wassergehalt, desto grösser ist seine Dichte, daher wird seine Concentration durch Bestimmung seiner Dichte

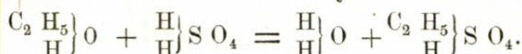
ermittelt. Dieses geschieht durch ein Aräometer (Alkoholometer) unter Berücksichtigung der Temperatur. Der Theilstrich, bis wohin das Aräometer einsinkt, gibt directe die Volumsprocente (Tralles) oder die Gewichtsprocente (Richter) an absolutem Alkohol an.

Anwendung. Der absolute Alkohol wird selten, desto häufiger der gewöhnliche Alkohol verwendet. Er dient als Lösungsmittel für Harze, ätherische Oele, Farbstoffe, sowie zur Bereitung von Tincturen, zur Conservirung von anatomischen Präparaten, als Brennmaterial und ist der Ausgangspunkt für alle Aethyl- und Acetylverbindungen.

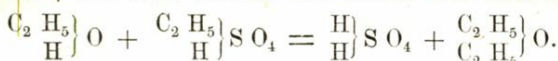
Aethyläther, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ oder schlechtweg Aether genannt, bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumäthylat:



Gewöhnlich stellt man den Aether dar durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure auf 140° , wobei man fortwährend so viel Alkohol zufließen lässt, dass die Temperatur nicht unter 140° sinkt und nicht über 145° steigt. Hiebei finden zwei Reactionen statt. Zuerst bildet sich Aethylschwefelsäure und Wasser:



Die Aethylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molekül Alkohol derart ein, dass in derselben das Aethyl wieder durch H ausgetauscht wird, und Schwefelsäure und Aether sich bildet:



Der Aether und das Wasser destilliren beständig ab und werden, durch einen Kühlapparat geleitet, verdichtet, während in der Retorte die ursprüngliche Schwefelsäure zurückbleibt und auf neu zufließenden Alkohol immer in gleicher Weise einwirkt.

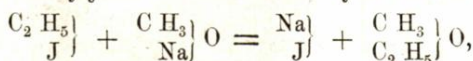
Der so erhaltene Aether wird durch einen Heber vom Wasser abgenommen, mit frischem Wasser geschüttelt, und über gebranntem Kalk rectificirt.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Dichte = 0.736 , Siedepunkt 35.5° . Er verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und erzeugt hiebei eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Er ist äusserst leicht entzündlich und verbrennt mit hellleuchtender Flamme.

Mit Luft gemengt, verbrennt sein Dampf mit heftiger Explosion, daher bei der Handhabung mit Aether brennende Körper ferne zu halten sind. Aetherdämpfe bewirken eingeathmet, ebensowohl wie Chloroform,

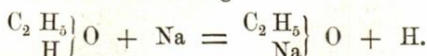
Gefühl- und Bewusstlosigkeit. Aether oxydirt an der Luft sehr leicht unter Ozonbildung, und nimmt saure Reaction an. In Wasser löst er sich nur in sehr geringer Menge auf, dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thl. Alkohol bildet die bekannten Hoffmann'schen Tropfen. Der Aether löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze, ätherische Oele, weshalb er in der Chemie und Pharmacie häufige Verwendung findet.

Methyläthyläther, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C H}_3 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$. Dieser gemischte Aether entsteht, wenn Aethyljodid auf Natriummethylat einwirkt:



oder wenn Aethylschwefelsäure und Methylalkohol aufeinander einwirken.

Natriumäthylat, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}$ entsteht in derselben Weise wie Natriummethylat, wenn man blankes Natrium in wasserfreien Alkohol bringt, unter Wasserstoffentwicklung:



Durch Erhitzen der rückständigen Masse auf 200° erhält man es rein als weisse, voluminöse Substanz.

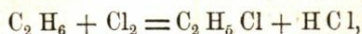
Aethylhydrosulfid od. Aethylmercaptan $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$, ist Alkohol, in welchem der O durch S ersetzt ist. Man erhält die Verbindung durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid:



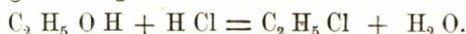
Das Aethylhydrosulfid ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und einen höchst unangenehmen zwiebelartigen Geruch besitzt. Wie im Alkohol kann der Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, wodurch Aethylmercaptide entstehen.

Aethylsulfid, Sulfäther, $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{smallmatrix} \right\} \text{S}$, steht zum Aethylmercaptan in derselben Beziehung, wie der Aether zum Alkohol. Man erhält den Sulfäther, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid erhitzt, als eine farblose, lauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit.

Aethylchlorid, $\text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ Cl}$, entsteht bei der Behandlung von Aethan mit Chlor:



oder durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in absoluten Alkohol unter gleichzeitiger Destillation:



Farblose, ätherartigriechende Flüssigkeit, die schon bei 12° siedet und, sich leicht entzündend, mit grün gefärbter Flamme brennt.

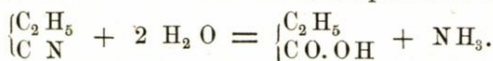
Aethylbromid, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Br}$ und **Aethyljodid**, $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$, erhält man durch Erwärmen von Alkohol mit rothem Phosphor unter Zusatz von Brom oder Jod. Dadurch entsteht zunächst Brom- oder Jodphosphor, welcher sich dann mit Alkohol zu Brom- oder Jodäthyl, Phosphorsäure und Wasser umsetzt:



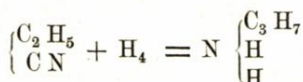
Aethylbromid ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 40° siedet. Das Aethyljodid ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche bei 72° siedet und sich am Lichte unter Ausscheidung von Jod und Braunfärbung zerlegt. In Wasser ist es unlöslich. Es geht mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufige Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

Aethylecyanid, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C N} \end{smallmatrix} \right.$ und **Isoäthylecyanid**, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{N C} \end{smallmatrix} \right.$. Diese beiden isomeren Verbindungen erhält man gleichzeitig beim Erhitzen von Jodäthyl mit Cyansilber als farblose Flüssigkeiten, welche durch Destillation getrennt werden können.

Das Aethylecyanid oder Propionitril $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C N} \end{smallmatrix} \right.$ wird übrigens zweckmässiger durch Erhitzen von Kaliumäthylsulfat mit Cyankalium dargestellt. Es besitzt einen angenehmen Geruch, siedet bei 98° und wird von Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt, verwandelt es sich unter Wasseraufnahme in Propionsäure und Ammoniak:

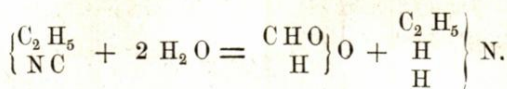


Mit Wasserstoff im Entstehungszustande vereinigt es sich zu Propylamin:



In dieser Verbindung hängt das Cyan durch das Kohlenstoffatom mit dem Aethyl zusammen, sie ist somit die Stickstoffverbindung des dreierwerthigen Radicals $\text{C}_3 \text{H}_5$, und heisst daher auch Propionitril.

Das Isoäthylecyanid, $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{N C} \end{smallmatrix} \right.$, riecht durchdringend widerlich und siedet bei 79°. Durch Säuren wird es unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Aethylamin verwandelt:



Diese Reaction beweist, dass in dieser Verbindung das Cyan, als Isocyan, durch das Stickstoffatom mit dem Aethyl verbunden ist.

Aethylschwefelsäure, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{SO}_4$, entsteht, wenn Alkohol mit Schwefelsäure gemischt, oder wenn Aethylen von Schwefelsäure absorbiert wird. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat neutralisirt. Es scheidet sich unlösliches Bariumsulfat aus, während Bariumäthylsulfat in Lösung bleibt. Aus diesem erhält man die Aethylschwefelsäure durch Fällung des Bariums mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im luftleeren Raume. Die Aethylschwefelsäure ist eine syrupdicke Flüssigkeit und verhält sich als monohydrische Säure. Ihre Salze sind sämmtlich im Wasser löslich und meist krystallisirbar. Da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benützt man sie häufig, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

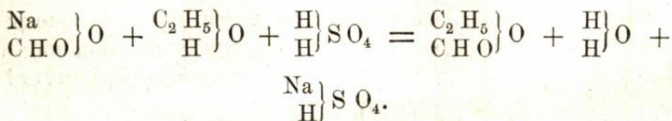
Aethylnitrit, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, entsteht neben verschiedenen Oxydationsproducten durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol oder durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in Alkohol:



Schwach gelbliche, süsslich nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 18° siedet. Der Salpeteräther, Spiritus nitri dulcis, ist eine alkoholische Lösung dieser Verbindung.

Aethylnitrat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, wird durch Destillation des Alkohols mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff erhalten. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 86° siedet.

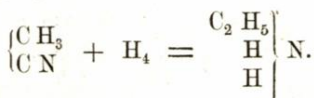
Aethylformat, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{array} \right\} \text{O}$, auch Rumäther genannt, wird durch Destillation von Natriumformat mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten:



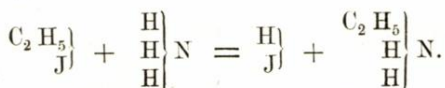
Ist eine farblose, bei 54° siedende, angenehm nach Rum oder Arrak riechende Flüssigkeit, welche zur Bereitung von Fruchtesenzen, künstlichem Rum und Arrak verwendet wird.

Aethylamin, $C_2 H_5 N H_2 = \left. \begin{array}{c} C_2 H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, entsteht durch Synthese

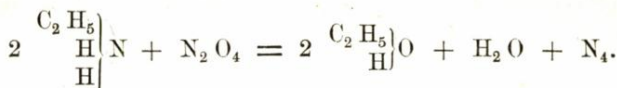
aus dem Methylecyanid, wenn dieses mit Wasserstoff (durch Zink- und Salzsäure, oder Natriumamalgam und Wasser erzeugt) im Entstehungszustande zusammentrifft:



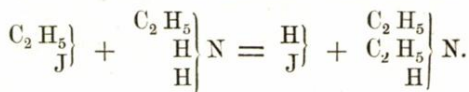
Man erhält es ferner, wenn man Ammoniak auf Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre einige Zeit bei einer Temperatur von 100° einwirken lässt, wobei sich erst jodwasserstoffsäures Aethylamin bildet, welches dann durch Destillation mit Kalilauge in Kaliumjodid und Aethylamin zerlegt wird:



Das Aethylamin ist eine leicht bewegliche, bei 18° siedende in Wasser lösliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, starker alkalischer Reaction und verhält sich ganz wie Ammoniak. Es ist eine sog. primäre Aminbase. Durch Stickstofftrioxyd wird es wieder in Alkohol verwandelt:



Diäthylamin, $C_2 H_5 \left\{ \begin{array}{c} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ H \end{array} \right\} N$, erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylamin unter den gleichen Verhältnissen:

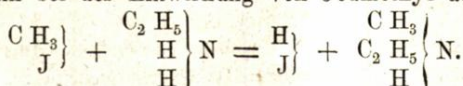


Dasselbe siedet bei 57° , ist im Wasser leicht löslich und reagirt stark basisch. Es ist eine secundäre Aminbase.

Triäthylamin, $C_2 H_5 \left\{ \begin{array}{c} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{array} \right\} N$, erhält man in derselben Weise,

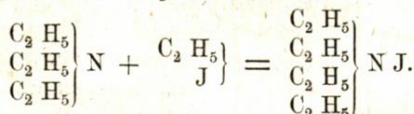
durch Einwirken von Jodäthyl auf Diäthylamin. Es siedet bei 89° , ist im Wasser schwerer löslich als die vorhergehende Verbindung. Es ist eine tertiäre Aminbase.

Gemischte Amine erhält man durch Einwirkung der Jodide verschiedener Radicale auf ein primäres Amin. So erhält man z. B. Methyläthylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamin:



Lässt man Jodäthyl auf Triäthylamin bei höherer Temperatur einwirken, so vereinigen sich beide directe zu:

Teträthylammoniumjodid, $(\text{C}_2 \text{ H}_5)_4 \text{ N J}$:



Dieses ist eine dem Salmiak ähnlich zusammengesetzte Verbindung. Aus diesem Jodid lässt sich Teträthylammoniumhydroxyd nicht mit Kaliumhydroxyd darstellen, da es dadurch bei der Destillation zersetzt wird. Lässt man dagegen auf die wässrige Lösung des Jodids feuchtes Silberoxyd einwirken, so bildet sich Jodsilber und aus der stark alkalischen Lösung erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle von

Teträthylammoniumhydroxyd, $(\text{C}_2 \text{ H}_5)_4 \text{ N} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \\ \text{C}_2 \text{ H}_5 \end{array}} \right\} \text{O}.$

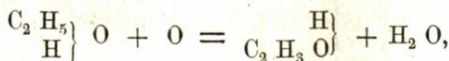
Das Teträthylammoniumhydroxyd ist analog dem Kalium- und Natriumhydroxyd zerfließlich, seine Lösung reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, verseift Fette und verhält sich ganz wie die Alkalien. Mit Säuren bildet es den Ammoniumsalzen correspondirende Salze. Es ist eine sogenannte Ammoniumbase.

Die Wasserstoffatome können auch durch verschiedene Alkoholradicale ersetzt werden, wodurch gemischte Ammoniumbasen entstehen.

Acetylverbindungen.

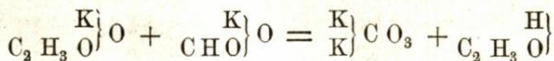
Acetaldehyd, $\text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O} = \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O} \end{array}} \right\}$ oder $\left\{ \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \text{C O H} \end{array} \right.$, gewöhnlich

kurzweg Aldehyd genannt, ist das erste Product bei der Oxydation des Alkohols und entsteht dadurch, dass demselben 2 At. H entzogen werden:



wobei aus dem Alkoholradical $\text{C}_2 \text{ H}_5$ (Aethyl) das Säureradical $\text{C}_2 \text{ H}_3 \text{ O}$ (Acetyl) entsteht.

Durch Synthese erhält man Aldehyd, wenn man ein Gemisch von Kaliumacetat und Kaliumformat erhitzt:

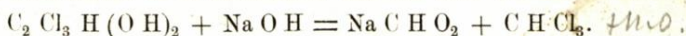


Gewöhnlich stellt man Aldehyd durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure dar. Das Destillat wird durch Destillation über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, mit dem doppelten Volum Aether vermischt und durch Einleiten von Ammoniak in Aldehydammoniak, einer in Aether unlöslichen Verbindung, übergeführt, aus der man durch Destillation mit Schwefelsäure den Aldehyd rein erhält.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, erstickend, in verdünntem Zustande nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 21° siedet, sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt und ohne Wirkung auf Lackmus ist. Beim Aufbewahren bilden sich zwei polymere Modificationen, der Paraldehyd und Metaldehyd. Mit den sauren Sulfiten bildet er krystallisirbare Verbindungen. Der Aldehyd wird leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, zu Essigsäure oxydirt. Aus Silberlösungen reducirt er metallisches Silber, welches sich als glänzender Metallspiegel an den Gefäßwänden ausscheidet. Mit Natriumamalgam und verdünnter Salzsäure in Berührung geht er unter Aufnahme von 2 At. H in Alkohol über.

Chloral, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}$, ist Aldehyd, worin die 3 Atome H des Radicals durch Cl substituirt sind. Chloral wird durch Einleiten von Chlor in Aldehyd erhalten. Es ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 99° siedet, und sich dem Aldehyd ganz ähnlich verhält. Es bildet wie dieser mit Ammoniak eine feste Verbindung und verbindet sich mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu krystallisirenden Verbindungen. Salpetersäure oxydirt es zu Trichloressigsäure. Mit Wasser verbindet es sich zu

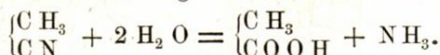
Chloralhydrat, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}(\text{O H})_2$, welches man auch durch Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol erhält. Das Chloralhydrat bildet meist angenehm riechende Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen; es siedet bei 120° . Durch Schwefelsäure wird es in Chloral und Wasser zerlegt. Alkalien verwandeln es in Chloroform und ein Salz der Ameisensäure:



Das Chloralhydrat wird in der Medicin als schlafmachendes Mittel angewendet. Seine Wirkung beruht darauf, dass es durch das alkalisch reagirende Blut allmählig in Chloroform verwandelt wird.

Essigsäure, Acetylsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{O}$ oder $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O.O H} \end{matrix}$ findet sich in Form essigsaurer Verbindungen in verschiedenen Pflanzen- und Thiersäften vor, und bildet sich bei der Oxydation des Alkohols, oder alkoholhaltiger Flüssigkeiten bei der sauren Gährung, sowie bei der trockenen Destillation des Holzes und anderer organischer Substanzen.

Durch Synthese erhält man Essigsäure aus dem Methylecyanid (Acetonitril), indem man dasselbe mit Kalilauge erhitzt, wobei es sich unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak verwandelt.



Darstellung. Essigsäure wird aus den Producten der sauren Gährung (Weinessig, Schnelllessig) oder aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen rohen Holzessig dargestellt. Aus Schnelllessig erhält man sie durch Neutralisation desselben mit Natriumcarbonat, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Destillation des Natriumacetats mit Schwefelsäure.

Aus dem rohen Holzessig stellt man die Essigsäure dar, indem man denselben mit Kalk neutralisirt, eindampft, den trockenen Rückstand von Calciumacetat an der Luft zur Zerstörung der brenzlichen Stoffe längere Zeit erhitzt und dann mit Salzsäure destillirt. Das Destillat, die Holzessigsäure, wird zur vollständigen Reinigung mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft, das Natriumacetat bei Luftzutritt längere Zeit auf 250° erhitzt, um alle Theerbestandtheile zu zerstören, und schliesslich mit Schwefelsäure destillirt.

Eigenschaften. Die reine Essigsäure ist eine farblose, stechend riechende und stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, eine Dichte von 1.063 hat und unter 17° zu weissen Krystallblättchen erstarrt, weshalb man die ganz concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt. Sie ist ätzend und zerstört die Haut; mischt sich leicht mit Wasser und Alkohol, löst Campher, Harze und ätherische Oele. Die im Handel unter dem Namen concentrirte Essigsäure vorkommende Säure hat gewöhnlich 30—40 Procent Säuregehalt und ist für die meisten Verwendungsweisen brauchbar.

Die aus Wein, Obstsaften, verdünntem Branntwein, durch saure Gährung erzeugte, verdünnte Essigsäure, der Essig, enthält meistens nur 2 bis 5% Säure, sowie die übrigen wohlriechenden Bestandtheile der Muttersubstanz, daher zum Würzen der Speisen nur diese Essigsorten ihres angenehmen Geschmacks wegen verwendet werden.

Anwendung. Die Essigsäure ist der Ausgangspunkt zur Darstellung aller essigsauren Verbindungen, und wird sehr häufig in der Industrie verwendet.

Acetate oder essigsaure Salze, $\begin{array}{c} \text{M} \\ | \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \end{array} \text{O}.$

Die Acetate stellt man fast ausnahmslos durch Auflösen der Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in der verdünnten Säure dar.

Die normalen Acetate sind alle in Wasser löslich, die basischen theils löslich, theils unlöslich. Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt,

entwickelt sich daraus Essigäther, der an seinem Geruche leicht erkenntlich ist.

Kaliumacetat, $K C_2 H_3 O_2$, ist äusserst leicht im Wasser löslich, krystallisirt schwer, zerfliesst an der Luft, schmilzt bei 300° und erstarrt dann zu einer blätterigen Masse.

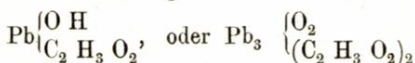
Natriumacetat, $Na C_2 H_3 O_2 + 3aq$, krystallisirt leicht, ist luftbeständig, leicht löslich.

Ammoniumacetat, $N H_4 C_2 H_3 O_2$, zerfliessliches, sehr leicht lösliches Salz, wird in Lösung als Spiritus Mindereri, in der Medicin verwendet.

Aluminiumacetat, $Al_2 (C_2 H_3 O_2)_6$, wird durch doppelte Zersetzung aus Aluminiumsulfat und Natriumacetat erhalten. Findet in der Färberei und Zeugdruckerei als Beize (Rothbeize) Verwendung.

Eisenacetat, Ferridacetat, $Fe_2 (C_2 H_3 O_2)_6$, wird durch Auflösen von Eisenrost in Essig erhalten, und wird als Schwarzbeize in der Färberei verwendet.

Bleiacetat, $Pb (C_2 H_3 O_2)_2 + 3aq$, gewöhnlich Bleizucker genannt, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure dargestellt. Es krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, welche an der Luft verwittern und einen süsslichen Geschmack besitzen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und sehr giftig, wird häufig zur Darstellung anderer essigsaurer Verbindungen angewendet. Die wässrige Lösung von Bleizucker löst beim Digeriren und zeitweiligem Schütteln viel gepulvertes Bleioxyd auf und durch Zusatz von Alkohol scheiden sich aus dieser Lösung je nach der Menge des aufgelösten Bleioxyds basische Salze von der Zusammensetzung



ab. Die wässrige Lösung dieser Salze führt den Namen Bleiessig, und wird sowie Bleizucker häufig zur Darstellung anderer Bleiverbindungen, Farben und in der Färberei verwendet, und spielt in der Bleiweissfabrikation eine wichtige Rolle.

Kupferacetat, $Cu (C_2 H_3 O_2)_2 + aq$, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder von gewöhnlichem Grünspan in Essigsäure und Abdampfen der Lösung in dunkelgrünen Krystallen erhalten. Es führt im Handel den Namen destillirter Grünspan. Der gewöhnliche Grünspan des Handels ist ein Gemenge von basischen Kupferacetaten, und wird im Grossen dargestellt, indem man Kupferplatten mit Essigsäure oder sauren Weintrestern unter Luftzutritt in Berührung bringt. Der in Krusten sich bildende Grünspan wird von Zeit zu Zeit abgeklopft. Man benützt ihn als Malerfarbe und zur Darstellung des Schweinfurter Grüns, welches eine Doppelverbindung von

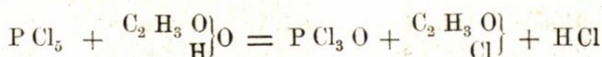
Kupferarsenit und Kupferacetat ist. Diese Farbe ist feurig grün aber sehr giftig, und darf deshalb nicht als Anstrich für Spielwaaren, Tapeten etc. verwendet werden.

Aethylacetat, Essigäther, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \text{O}$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Alkohol, Natriumacetat und Schwefelsäure:

$$\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O} + \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \text{O} + \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{S O}_4 = \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \text{O} + \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{O} + \begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{S O}_4.$$

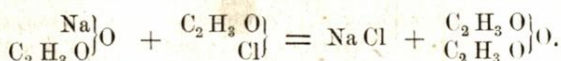
Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen angenehmen erfrischenden Geruch besitzt. Ist im Weinessig enthalten.

Acetylchlorid, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{O}$, entsteht, wenn Phosphorchlorid auf Essigsäure einwirkt:



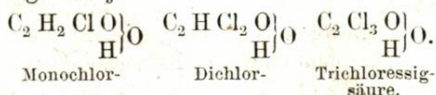
Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht, an der Luft stark raucht und mit Wasser sich in Essigsäure und Salzsäure umsetzt.

Essigsäureanhydrid, $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix} \text{O}$, wird erhalten, wenn man Acetylchlorid auf entwässertes Natriumacetat einwirken lässt:



Farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet. Es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Mit Basen vereinigt es sich eben so wenig, wie die Anhydride der unorganischen Säuren.

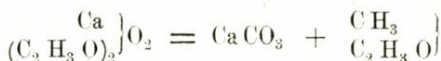
Chloressigsäuren. So wie im Aldehyd kann auch in der Essigsäure der Wasserstoff des Radicals ganz oder theilweise durch Chlor substituirt werden. So entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf kochende Essigsäure je nach der Dauer der Einwirkung:



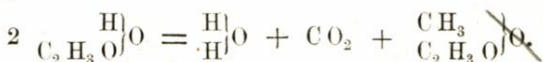
Diese drei Verbindungen sind starke Säuren und bilden Salze, Aether etc. In den wässerigen Lösungen ihrer Salze lässt sich das Chlor durch Silbernitrat nicht nachweisen, was ein Beweis ist, dass das Chlor im Radical enthalten ist. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande (Natriumamalgam und Wasser) gehen sie wieder in gewöhnliche Essigsäure über.

Aceton, $C_3H_6O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ findet sich im rohen

Holzgeist und bildet sich in verschiedener Weise. Es entsteht, wenn Calciumacetat der trocknen Destillation unterworfen wird:



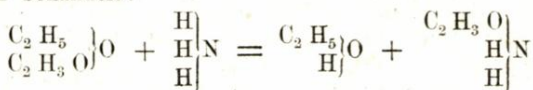
oder wenn man die Dämpfe der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre leitet:



Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch, welche bei 56° siedet, sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt und brennbar ist. Es ist ähnlich dem Alkohol, ein gutes Lösungsmittel für Harze, Farbstoffe etc. Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich wie der Aldehyd zu einer krystallisirenden Verbindung. Es ist weniger leicht oxydirbar wie Aldehyd. In wässriger Lösung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt es 2 Atome H auf und verwandelt sich in Isopropylalkohol. Das Aceton ist der Repräsentant einer Gruppe von Körpern, die man Ketone nennt.

Acetamid, $\begin{matrix} C_2H_3O \\ | \\ H \\ | \\ H \end{matrix} N$, bildet sich, wenn man Essigäther mit

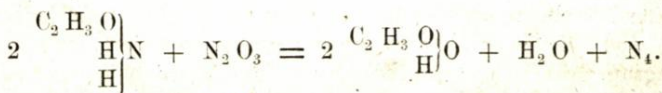
Ammoniak behandelt:



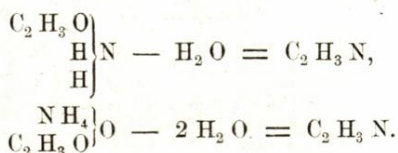
oder wenn man Ammoniumacetat erhitzt, wobei ein Molekül Wasser austritt:



Das Acetamid ist eine weisse, krystallisirbare Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 221° siedet, sich im Wasser und Alkohol leicht löst. Mit Säuren verbindet es sich, dem Ammoniak ähnlich, zu salzartigen Verbindungen. Der Wasserstoff desselben kann noch durch weitere Säureradiale (Diamid, Triamid), sowie durch Alkoholradicale und Metalle vertreten werden. Durch Stickstofftrioxyd wird wieder Essigsäure restituiert:

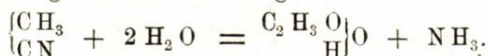


Acetonitril, $C_2 H_3 N$ oder $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CN \end{Bmatrix}$, entsteht, wenn man Acetamid oder Ammoniumacetat mit wasserentziehenden Substanzen, wie Phosphorpentoxyd, erhitzt, unter Austritt von Wasser:



Das Acetonitril ist identisch mit dem Methylecyanid $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CN \end{Bmatrix}$.

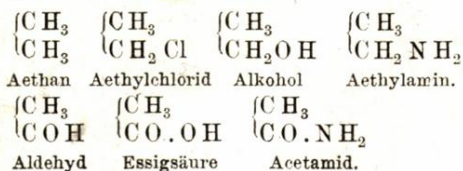
Durch Behandlung mit kochenden Alkalien¹⁾ nimmt es 2 Mol. Wasser auf und geht wieder in Essigsäure über:



Die den Aethyl- und Acetylverbindungen zu Grunde liegenden einwerthigen Radicale sind Aethyl $C_2 H_5$ und Acetyl $C_2 H_3 O$.

In diesen Verbindungen sind zwei Kohlenstoffatome so aneinander gekettet, dass sie sich mit je einem Verbindungsarme festhalten, während an jedem Kohlenstoffatome noch 3 Arme durch andere Atome oder Atomgruppen abgesättigt sind:

Ihre genetische Ableitung aus dem Aethan wird in folgender Weise ersichtlich:



Man ersieht hieraus, dass die Veränderungen nur immer an einem Atom Kohlenstoff stattfinden, und dass in den Aethylverbindungen die Gruppe $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{Bmatrix} = C_2 H_5$ und in den Acetylverbindungen die Gruppe $\begin{Bmatrix} CH_3 \\ CO \end{Bmatrix} = C_2 H_3 O$ unangegriffen bleibt.

Recapitulation.

Eine heterologe oder genetische Reihe ist eine Gruppe von Verbindungen desselben Kohlenstoffgehaltes, aber verschiedenen chemischen Charakters. Jede dieser Verbindungen ist ein Glied einer homologen Reihe, und die eben besprochenen Verbindungen der Methan- und Aethangruppe sind die Anfangsglieder ebenso vieler homologer Reihen.

Die Aethangruppe ist am besten bekannt, und ihre Verbindungen geben uns die besten Vorbilder zur Charakteristik homologer Substanzen.

Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n} + 2$. Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe bilden die Grundlage für die heterologen Verbindungen. Ein grosser Theil derselben findet sich im amerikanischen Petroleum, aus welchem sie durch fractionirte Destillation gewonnen werden.

Man stellt sie durch Synthese oder aus der Jodverbindung des Alkoholradicals mit Zink dar.

Der Wasserstoff derselben kann ganz oder theilweise durch Chlor ersetzt werden. Durch Austritt von 1, 2, 3 oder mehr Atomen Wasserstoff entstehen daraus 1, 2, 3 oder mehrwerthige Alkoholradicale.

Alkohole (einwerthige) $C_n H_{2n} + 2O$. Die Alkohole sind Verbindungen im Wassertypus, worin 1 Atom H durch ein Alkoholradical vertreten ist. Sie bilden sich bei verschiedenen Processen. Die neun ersten lassen sich durch Synthese darstellen, der Aethylalkohol und die folgenden fünf entstehen bei der geistigen Gährung, und nur die drei letzten Glieder der Reihe finden sich in der Natur fertig gebildet in verschiedenen Fetten und Wachsarten vor.

Durch Synthese erhält man sie aus der Chlorverbindung des Alkoholradicals durch Erhitzen mit Aetzkali.

Durch Oxydation gehen sie zuerst in Aldehyde und dann in fette Säuren über.

Aether nennt man Verbindungen im Wassertypus, worin beide Wasserstoffatome durch ein- und dasselbe Alkoholradical (einfache) oder durch zwei verschiedene Alkoholradicale (gemischte Aether) vertreten sind.

Sie entstehen bei der Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf Alkoholate, oder der Aetherschwefelsäure auf Alkohol.

Alkoholate sind Verbindungen im Wassertypus, worin das eine Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical, das andere durch ein Metall vertreten ist. Sie entstehen bei der Einwirkung eines Alkalimetalls auf Alkohole.

Mercaptane sind Verbindungen im Schwefelwasserstofftypus, worin das eine Atom H durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Sie entstehen durch Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf die Chloride der Alkoholradicale.

Mercaptide sind den Alkoholaten analoge Verbindungen im Schwefelwasserstofftypus.

Sulfäther sind Aether, worin der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie entstehen bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf die Chloride der Alkoholradicale.

Haloidäther nennt man Verbindungen der Alkoholradicale mit den Halogenen. Sie entstehen bei der Einwirkung der Wasserstoffsäuren, oder der Halogene bei Gegenwart von Phosphor auf Alkohole.

Cyanide sind Verbindungen der Alkoholradicale mit Cyan, und entstehen bei der Einwirkung der Cyanmetalle auf Haloidäther oder ätherschwefelsaures Kalium.

Aethersäuren sind dihydriche Säuren, worin 1 Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten ist. Sie entstehen bei der Einwirkung der entsprechenden Säuren oder ihrer Anhydride auf Alkohole.

Zusammengesetzte Aether sind Verbindungen im Wassertypus, worin das eine Atom H durch ein Alkohol-, das andere durch ein Säureradical substituiert ist. Sie entstehen bei der Einwirkung der Haloidäther auf die Alkalisalze der betreffenden Säure, oder durch Destillation des Alkohols mit einem Salze der Säure und Schwefelsäure.

Aminbasen sind Ammoniak, worin der Wasserstoff ganz oder theilweise durch ein Alkoholradical vertreten ist. Sie entstehen bei der Einwirkung der Haloidäther auf Ammoniak oder bereits theilweise substituirte Ammoniak, oder durch Synthese bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Cyanid des Alkoholradicals mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Sie sind starke Basen, verbinden sich mit Säuren zu Salzen, und sind ohne Zersetzung flüchtig.

Ammoniumbasen sind Ammoniumhydroxyd, worin sämtliche Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind. Sie sind ebenfalls starke Basen.

Aldehyde sind die Wasserstoffverbindungen der Säureradical und entstehen durch Oxydation der Alkohole, oder durch Destillation des Kaliumsalzes der entsprechenden Säure mit Kaliumformat. Sie sind meist flüchtig und flüssig, nehmen leicht Sauerstoff auf und verwandeln sich in Säuren. Sie wirken reducirend und haben die Eigenthümlichkeit, mit Ammoniak sowie mit den sauren Alkalisulfiten krystallisirbare Verbindungen zu geben, und zeigen grosse Neigung, sich zu polymerisiren. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt.

Fette Säuren $C_n H_{2n} O_2$ sind Verbindungen im Wassertypus, worin 1 Atom H durch ein Säureradical vertreten ist. Die Mehrzahl derselben findet sich in den Fetten, daher der Name.

Sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden Alkohole, ferner bei der Oxydation hochzusammengesetzter organischer Substanzen. Durch Synthese erhält man sie durch Einwirkung kochender alkalischer Laugen auf das Cyanid des vorhergehenden Alkoholradicals.

In den fetten Säuren findet sich stets das Alkoholradical, mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt, mit der Gruppe $CO.OH$, Carboxyl genannt, in Verbindung.

Die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich unzersetzt destilliren. (Flüchtige fette Säuren.) Diese sind im Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die übrigen Säuren (eigentliche fette Säuren) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und lassen sich nur mit überhitzten

Wasserdämpfen ohne Zersetzung destilliren. Ihre Schmelzpunkte steigen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. Sie sind im Wasser unlöslich, in Alkohol nur in der Siedhitze, in Aether jedoch leicht löslich.

Ihre Alkalisalze sind im Wasser löslich, die Salze der übrigen Metalle werden um so schwerer löslich, je höher zusammengesetzt die Säure ist.

Durch Destillation derselben mit überschüssigem Alkalihydroxyd entsteht unter Bildung eines Carbonats der Kohlenwasserstoff mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Durch trockene Destillation ihrer Salze entstehen Ketone.

Ketone sind Verbindungen der Säureradiale mit dem vorhergehenden Alkoholradical, oder Aldehyde, worin der Wasserstoff durch das vorausgehende Alkoholradical ersetzt ist. Sie entstehen bei der trockenen Destillation der fettsauren Salze, oder wenn man die Dämpfe der Fettsäuren durch glühende Röhren leitet.

Sie sind meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten, zeigen wie die Aldehyde grosse Neigung, sich zu polymerisiren, gehen wie diese Verbindungen mit Ammoniak und den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein, sind aber weniger leicht oxydirbar, wie die Aldehyde. Mit Wasserstoff im Entstehungszustande, bilden sie Alkohole der nächst höheren Reihe.

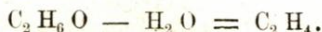
Amide sind Ammoniake, worin 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch ein Säureradical vertreten sind. Sie entstehen durch Austritt eines Mol. Wasser aus dem Ammoniumsalz der betreffenden Säure oder durch Einwirkung von Ammoniak auf einen zusammengesetzten Aether. Durch Stickstofftrioxyd werden sie wieder in die ursprüngliche Säure, durch Aufnahme von Wasser in das Ammoniumsalz zurückgeführt.

Nitrile sind identisch mit den Cyaniden der Alkoholradiale mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt. Sie werden wie diese dargestellt, und entstehen, wenn aus dem Ammoniumsalz zwei Moleküle Wasser austreten.

Durch kochende Alkalien werden sie in die entsprechende Säure und durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser in das Ammoniumsalz zurückgeführt.

Verbindungen zweiwerthiger Radicale der Aethangruppe.

Aethylen, C_2H_4 , bildet sich bei der trocknen Destillation von Holz oder Steinkohlen und ist ein Hauptbestandtheil des Leuchtgases. Man erhält es auch, wenn man dem Alkohol durch wasserentziehende Substanzen, wie concentrirte Schwefelsäure oder Zinkchlorid, die Elemente des Wassers entzieht:



Oder wenn man dem Aethylchlorid Chlorwasserstoff entzieht, indem man es mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd kocht: $C_2H_5Cl + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4$.

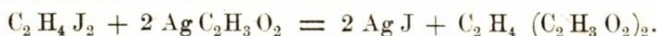
Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches mit hellleuchtender Farbe brennt. Es ist ein zweiwerthiges Radical, und verbindet sich direct mit 2 Atomen Cl, Br oder J. Von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, indem sich Aethylschwefelsäure bildet.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, entsteht durch directe Vereinigung von Aethylen mit Chlorgas als farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 82.5° siedet, unlöslich im Wasser ist, sich aber leicht in Alkohol und Aether löst.

Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, entsteht beim Einleiten von Aethylengas in Wasser, worin Brom vertheilt ist. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 129° siedet.

Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$, erhält man, durch Hinüberleiten von Aethylengas über erwärmtes Jod, als festen, weissen, krystallinischen Körper.

Aethylenalkohol, oder **Aethylenglycol**, $C_2H_6O_2 =$
 $C_2H_4\left\{ \begin{array}{l} OH \\ H_2 \end{array} \right\} O_2$ oder $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \cdot OH \\ C_2H_4 \cdot OH \end{array} \right\}$. Um diesen Alkohol darzustellen, behandelt man Aethylendijodid oder -Bromid mit Silberacetat, wobei sich Aethylendiacetat bildet:

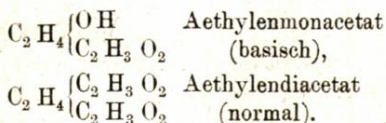


Aethylendiacetat wird dann bei 180° mit Kaliumhydroxyd erhitzt, wobei sich Aethylenalkohol bildet, der bei höherer Temperatur überdestillirt, während Kaliumacetat zurückbleibt:



Der Aethylenalkohol ist eine farblose, etwas dickliche, süssschmeckende Flüssigkeit, die eine Dichte von 1.125 hat, bei 197.5° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Durch oxydirende Agentien wird er in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt.

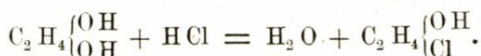
Zusammengesetzte Aether des Aethylen. Aethylen-glycol bildet mit Säuren zweierlei zusammengesetzte Aether, je nachdem in demselben 1 oder beide Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradiale vertreten sind, z. B.:



Ersteres wird durch Erhitzung des Aethylenjodids oder -Bromids

in verschlossenen Gefässen mit Kaliumacetat, letzteres mit Silberacetat erhalten.

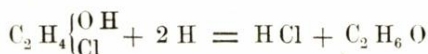
Bei der Einwirkung von Haloidsäuren auf Aethylenglycol entstehen den basischen Chloriden, Bromiden etc. entsprechende Verbindungen, welche man Hydrine nennt. So entsteht beim Erhitzen von Aethylenglycol mit Salzsäure **Aethylenchlorhydrin**, oder **Aethylenoxychlorid**, $C_2H_4 \begin{Bmatrix} OH \\ Cl \end{Bmatrix}$:



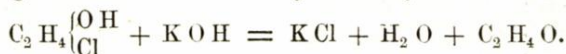
Ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 120° siedet. Wird dieses mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so geht es in Aethylenchlorid über:



Mit Wasserstoff im Entstehungszustande geht es in Aethylalkohol über:

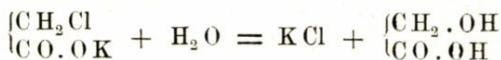


Aethylenäther, oder **Aethylenoxyd**, C_2H_4O , wird durch Einwirkung von Aetzkali auf Aethylenchlorhydrin erhalten:

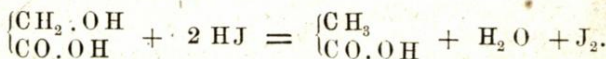


Farblose Flüssigkeit, welche sich mit Wasser mischt und bei 13.5° siedet. Es ist stark basisch und verbindet sich directe mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern, und fällt aus Metallsalzlösungen Hydroxyde. Das Aethylenoxyd ist isomer mit Acetaldehyd, und geht wie dieser durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Aethylalkohol über.

Glycolsäure, $C_2H_4O_3 = C_2H_2O \begin{Bmatrix} H_2 \\ O \end{Bmatrix} O_2$ oder $\begin{Bmatrix} CH_2.OH \\ CO.OH \end{Bmatrix}$ findet sich im Saft der unreifen Weintrauben. Sie bildet sich bei der Oxydation des Aethylenglycols mit Salpetersäure, sowie beim anhaltenden Kochen eines monochloressigsauren Salzes mit Wasser:

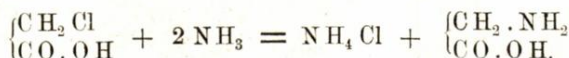


Die Glycolsäure bildet eine krystallinische zerfliessliche Substanz, welche im Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Erwärmt man Glycolsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht Essigsäure:



Glycolate oder glycolsaure Salze. Die Glycolsäure ist eine zweiwerthige, einbasische Säure. Nur der Wasserstoff der Carboxylgruppe, CO.OH , kann leicht durch Metalle ersetzt werden, während der Wasserstoff des anderen Hydroxyls sich genau wie der H eines Alkohols verhält, und durch Alkohol- oder Säureradiale vertretbar ist. Die Glycolate sind leicht löslich und krystallisirbar.

Glycolaminsäure oder **Glycocoll**, auch Amidoessigsäure genannt $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ oder $\begin{Bmatrix} \text{CH}_2.\text{NH}_2 \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, entsteht bei mannigfachen Zersetzungs- vorgängen thierischer Substanzen, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien. Man erhält sie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



Das Glycocoll bildet farblose, süß schmeckende, durchsichtige, im Wasser lösliche Krystalle. Es ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und findet sich in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

Oxalsäure, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{C}_2\text{O}_2 \end{Bmatrix}\text{O}_2$ oder $\begin{Bmatrix} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche (Oxalis-, Rumexarten) sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium- oder Calciumsalz darin vor. Sie findet sich im Harne, Schweiße und in verschiedenen anderen thierischen Substanzen. Sie bildet sich bei der Oxydation der Glycolsäure und vieler anderer organischer Substanzen. Synthetisch erhält man Oxalsäure bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:



Man stellt sie am besten durch Oxydation des Rohrzuckers mit Salpetersäure dar. Fabriksmässig gewinnt man Oxalsäure, indem man Sägespäne mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumhydroxyd auf eisernen Platten erhitzt, das durch Auslaugen erhaltene Natriumoxalat in unlösliches Calciumoxalat verwandelt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom gebildeten Gyps abgossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Eindampfen die Säure in grossen, farblosen Prismen mit 2 aq, die sich im Wasser und Alkohol lösen. Beim Erhitzen auf 100° schmilzt sie zuerst, verliert dann das Krystallwasser und zerfällt zu einem weissen Pulver. Bei 160° sublimirt ein kleiner Theil unverändert, der grössere Theil wird in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerlegt. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Oxalsäure ist giftig, sie wird in der Zeugdruckerei verwendet.

Oxalate oder oxalsaure Salze. Die Oxalsäure ist eine zweiwerthige und zweibasische Säure. Sie enthält die Carboxylgruppe zweimal, es können also beide H-Atome leicht durch Metalle ersetzt werden. Man kennt daher normale und saure Oxalate. Die Oxalate werden theils directe, theils durch Wechselzersetzung dargestellt. Sie geben mit Schwefelsäure erhitzt Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die löslichen geben mit Calciumsalzen einen weissen, in Salzsäure löslichen, in Essigsäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

Kaliumoxalat. Normales: $K_2 C_2 O_4 + aq$, erhält man durch Sättigen der Säure oder des sauren Salzes mit Kaliumcarbonat. Bildet leicht lösliche Prismen.

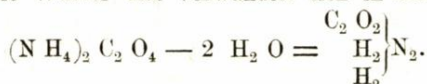
Saures: $\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \left\{ C_2 O_4 + aq \right.$, auch Kleesalz genannt, findet sich im Saft des Sauerklees und kann daraus durch Eindampfen gewonnen werden. Gewöhnlich stellt man es dar, indem man Oxalsäure in zwei Theile theilt, den einen mit Kaliumcarbonat neutralisirt und den anderen Theil dann zusetzt.

Es krystallisirt leicht und ist im Wasser weniger leicht löslich als das normale. Wird in der Zeugdruckerei und zum Ausbringen von Rost- und Tintenflecken verwendet.

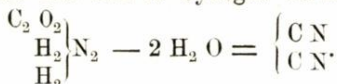
Ammoniumoxalat. Normales: $(NH_4)_2 C_2 O_4$, krystallisirt aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure in leicht löslichen Prismen und wird als Reagens auf Calciumsalze verwendet.

Saures: $\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix} \left\{ C_2 O_4 \right.$, fällt als schwer löslicher Niederschlag, wenn man zur Lösung des normalen Salzes Oxalsäure setzt.

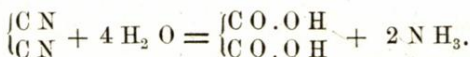
Oxamid, $\begin{matrix} C_2 O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \left\{ N_2 \right.$. Erhitzt man Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Moleküle Wasser und verwandelt sich in Oxamid:



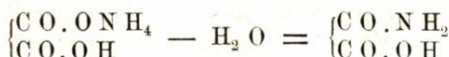
Das Oxamid ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd noch zwei Moleküle Wasser verliert und sich in Cyangas verwandelt.



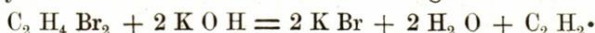
Das Cyan ist somit das Nitril der Oxalsäure und verwandelt sich durch Aufnahme von 4 Molekülen Wasser wieder in Oxalsäure:



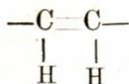
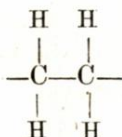
Das saure Ammoniumoxalat gibt beim Erhitzen ein Molekül Wasser ab und verwandelt sich in Oxaminsäure:



Acetylen, $\text{C}_2 \text{H}_2$. Dieses ist die einzige Kohlenwasserstoffverbindung, welche durch directe Vereinigung der beiden Elemente sich bildet, wenn man in einer Atmosphäre von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie einen Flammenbogen erzeugt. Acetylen tritt ferner auf bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze und bei der unvollständigen Verbrennung vieler kohlenwasserstoffhaltiger Körper, und ist stets in geringer Menge im Leuchtgas enthalten. Man erhält es durch Erhitzen von Aethylendibromid mit concentrirter Kalilauge:

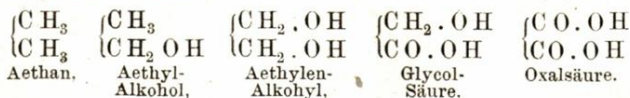


Es ist ein farbloses Gas, welches mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt, im Wasser ziemlich löslich ist und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzt, den man bei russenden Flammen häufig wahrnimmt. Mit einigen Metallen, wie Kupfer und Silber geht es Verbindungen ein, welche leicht explodiren. Es verbindet sich directe mit Wasserstoff zu Aethylen: $\text{C}_2 \text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2 \text{H}_4$. Das Acetylen verhält sich wie ein zweiwerthiges Radical. Es sind daher die beiden Kohlenstoffatome inniger aneinander gekettet, wie in den übrigen Verbindungen dieser Gruppe. Z. B.



Aethylen (zweiwerthig), Acetylen (zweiwerthig).

In den Aethylenverbindungen und ihren Derivaten treten folgende zweiwerthige Radicale auf: $\text{C}_2 \text{H}_4$ Aethylen, $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}$ Glycolyl, $\text{C}_2 \text{O}_2$ Oxalyl. Der Zusammenhang dieser Verbindungen mit dem Aethan leitet sich in folgender Weise ab:



Recapitulation.

Die eben abgehandelten zweiwerthigen Verbindungen der Aethangruppe geben wieder Repräsentanten mehrerer wichtiger homologer Reihen:

Olefine nennt man die zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$. Diese zweiwerthigen Alkoholradicale sind darstellbar, im Gegensatz zu den einwerthigen, welche im freien Zustande nicht dargestellt werden können. Sie entstehen bei der trockenen Destillation vieler organischer Körper und bilden daher einen Hauptbestandtheil des Steinkohlen- und Holztheers.

Sie werden dargestellt, entweder indem man dem einwerthigen Alkohol mittelst Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, oder wenn man den Chloriden der einwerthigen Alkoholradicale durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge die Elemente von Chlorwasserstoff entzieht. Die Olefine sind alle flüchtig. Aethylen, Propylen und Butylen sind Gase, die übrigen sind Flüssigkeiten und die mit höchstem Kohlenstoffgehalte feste Körper.

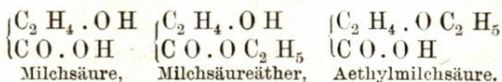
Sie vereinigen sich mit den Elementen der Chlorgruppe directe und bilden mit Hydroxyl in Verbindung süßschmeckende Alkohole, welche deshalb den Namen Glycole erhalten haben.

Glycole, $C_n H_{2n} + 2O_2$. Diese zweiwerthigen Alkohole werden durch Destillation ihrer zusammengesetzten Aether mit Kaliumhydroxyd dargestellt. Sie bilden zweierlei zusammengesetzte Aether, normale und basische, je nachdem der Wasserstoff der beiden Hydroxyle durch ein oder zwei Säureradical vertreten ist. Wird der Hydroxylwasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale vertreten, so entstehen gemischte Aether.

Hydrine nennt man mehrwerthige Alkohole, worin das Hydroxyl theilweise durch ein Halogen vertreten ist. Sie entstehen durch Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Glycole oder andere mehrwerthige Alkohole.

Säuren der Milchsäurereihe $C_n H_{2n} O_3$. Die Glycolsäure bildet das Anfangsglied einer homologen Reihe von zweiwerthigen Säuren, Milchsäurereihe genannt. Sie entstehen in verschiedener Weise, namentlich bei der Oxydation der Glycole und beim Erhitzen der gechlorten Fettsäuren mit Wasser oder Aetzkali. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gehen sie wieder in die entsprechenden fetten Säuren über. Sie sind zweiwerthige, einbasische Säuren, d. h. sie enthalten die Hydroxylgruppe, OH, zweimal, das eine Hydroxyl neben Sauerstoff im Carboxyl, das andere neben Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden. Nur der Hydroxylwasserstoff des Carboxyls kann durch Metall ersetzt werden, während der Wasserstoff des anderen Hydroxyls durch Alkohol- und durch Säureradical vertretbar ist. Ersetzt man den Wasserstoff im sauren Hydroxyl durch ein Alkoholradical, so erhält man eine neutrale Aetherart; ersetzt man aber den Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch ein Alkoholradical, so erhält man eine

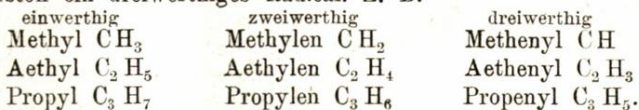
ätherartige Verbindung, welche eine so starke Säure ist, wie die reine Säure. Z. B.



Säuren der Oxalsäurereihe, $\text{C}_n\text{H}_{2n} - 2\text{O}_4$. Diese Säuren entstehen zunächst durch Oxydation der Säuren der Milchsäurereihe oder der fetten Säuren, sowie bei verschiedenen anderen Processen. Sie sind zweiwerthig und zweibasisch, d. h. sie enthalten zweimal die Hydroxylgruppe im Carboxyl und bilden daher normale und saure Salze. Durch Reductionsmittel können sie wieder in Säuren der Milchsäurereihe oder in fette Säuren übergeführt werden. Mit Alkalien zusammengesmolzen geben sie die nächst niedrigere fette Säure.

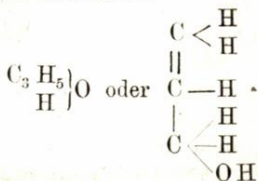
Aminsäuren. Diese einbasischen Säuren entstehen durch Austritt eines Moleküls Wasser aus dem sauren Ammoniumsalz einer zweiwerthigen Säure.

Glycerine. Wie aus den einwerthigen Alkoholradicalen durch Austritt eines Atoms Wasserstoff zweiwerthige Radicale entstehen, so entsteht aus jedem zweiwerthigen durch Entziehung eines Atoms Wasserstoff ein dreiwerthiges Radical. Z. B.



Die Alkohole der dreiwerthigen Radicale werden Glycerine genannt. Methenyl- und Aethenylglycerin sind noch nicht dargestellt worden, von den übrigen kennt man nur das Propenylglycerin, oder kurzweg Glycerin genannt, genauer. Aus diesem erhält man durch Oxydation eine dreiwerthige, einbasische Säure, welche zum Glycerin in denselben Verhältnisse steht, wie die Glycolsäure zum Aethylenalkohol.

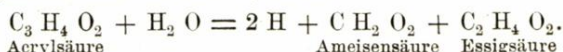
Wasserstoffarme oder ungesättigte Verbindungen. Die dreiwerthigen Radicale können auch, indem sich zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verwandtschaftseinheiten aneinanderketten, als einwerthige Radicale fungiren. Von den Alkoholen dieser Radicale ist nur der Allylalkohol genauer untersucht.



Die hierher gehörigen Säuren bilden die Oelsäurereihe $\text{C}_n\text{H}_{2n} - 2\text{O}_2$. Das erste Glied dieser Reihe leitet sich aus dem Allylalkohol ab und heisst Acrylsäure: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.

Die Säuren der Oelsäurereihe sind theils flüssig, theils fest, die flüssigen leicht flüchtig, die festen leicht schmelzbar. Die meisten sind Bestandtheile der Fette.

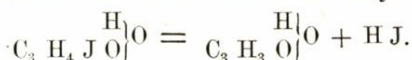
Die Oelsäuren sind zerleglicher und unbeständiger als die Säuren der Fettsäurereihe. Sie oxydiren sich namentlich leicht an der Luft unter Bildung von gelb- oder braungefärbten, übelriechenden Substanzen. Diese Veränderungen erleiden sie namentlich, wenn eiweissartige Stoffe zugegen sind. (Ranzigwerden der Fette.) Die Oelsäuren zerfallen beim Zusammenschmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und in eine andere Säure der Fettsäurereihe unter gleichzeitigem Freiwerden von H_2 , z. B.



Diese Säuren verbinden sich direct mit Wasserstoff und gehen dadurch in die entsprechenden Säuren der Fettsäurereihe über; so liefert Acrylsäure mit Natriumamalgam behandelt Propionsäure:

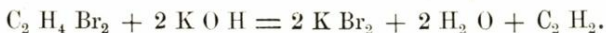


Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Oelsäurereihe verwandelt werden; so geht Monojodpropionsäure beim Erhitzen unter Austritt von Jodwasserstoff in Acrylsäure über:



Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, $C_n H_{2n-2}$. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe stehen zu den wasserstoffarmen oder ungesättigten Verbindungen in derselben Beziehung, wie die der Aethylenreihe zu den gewöhnlichen Alkoholen. Sie verbinden sich directe mit den Elementen der Chlorgruppe, indem sie zunächst zwei Atome aufnehmen, und zweiwerthige Chloride oder Bromide bilden, welche sich nochmals mit zwei Atomen verbinden können und so in eine gesättigte Verbindung übergehen.

Diese Kohlenwasserstoffe lassen sich leicht aus den Bromiden oder Jodiden der zweiwerthigen Radicale erhalten, indem man dieselben mit einer kochenden concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol erhitzt:



Aus den vorhergehenden Erörterungen entnimmt man, dass sich sämtliche Verbindungen der Fettkörper in mehrere parallele homologe Reihen bringen lassen, deren einzelne Glieder mit Gliedern derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen eine heterologe oder genetische Reihe bilden.

Die nachfolgende Tabelle (S. 50 und 51) enthält die bekanntesten Reihen in übersichtlicher Zusammenstellung.

Sumpfgas- reihe $C_n H_{2n} + 2$	Einwerthige Alkohol- radicale $C_n H_{2n} + 1$	Alkohol- reihe $C_n H_{2n} + 2 O$	Fettsäure- reihe $C_n H_{2n} O_2$	Zweiwerthige Alkohol- radicale $C_n H_{2n}$
CH_4 Methan	CH_3 Methyl	$CH_4 O$ Methylalkohol	$CH_2 O_2$ Ameisensäure	CH_2 Methylen
$C_2 H_6$ Aethan	$C_2 H_5$ Aethyl	$C_2 H_6 O$ Aethylalkohol	$C_2 H_4 O_2$ Essigsäure	$C_2 H_4$ Aethylen
$C_3 H_8$ Propan	$C_3 H_7$ Propyl	$C_3 H_8 O$ Propylalkohol	$C_3 H_6 O_2$ Propionsäure	$C_3 H_6$ Propylen
$C_4 H_{10}$ Butan	$C_4 H_9$ Butyl	$C_4 H_{10} O$ Butylalkohol	$C_4 H_8 O_2$ Buttersäure	$C_4 H_8$ Butylen
$C_5 H_{12}$ Pentan	$C_5 H_{11}$ Amyl	$C_5 H_{12} O$ Amylalkohol	$C_5 H_{10} O_2$ Valeriansäure	$C_5 H_{10}$ Amylen
$C_6 H_{14}$ Hexan	$C_6 H_{13}$ Hexyl	$C_6 H_{14} O$ Hexylalkohol	$C_6 H_{12} O_2$ Capronsäure	$C_6 H_{12}$ Hexylen
$C_7 H_{16}$ Heptan	$C_7 H_{15}$ Heptyl	$C_7 H_{16} O$ Heptylalkohol	$C_7 H_{14} O_2$ Oenanthsäure	$C_7 H_{14}$ Heptylen
$C_8 H_{18}$ Oktan	$C_8 H_{17}$ Oktyl	$C_8 H_{18} O$ Oktylalkohol	$C_8 H_{16} O_2$ Caprylsäure	$C_8 H_{16}$ Oktylen
$C_9 H_{20}$ Nonan	$C_9 H_{19}$ Nonyl	$C_9 H_{20} O$ Nonylalkohol	$C_9 H_{18} O_2$ Pelargonsäure	$C_9 H_{18}$ Nonylen
$C_{10} H_{22}$ Dekan	$C_{10} H_{21}$ Dekyl	$C_{10} H_{22} O$ Dekatlalkohol	$C_{10} H_{20} O_2$ Caprinsäure	$C_{10} H_{20}$ Dakatylen
$C_{11} H_{24}$ Undekan	$C_{11} H_{23}$ Undekyl			
$C_{12} H_{26}$ Dodekan	$C_{12} H_{25}$ Lauryl		$C_{12} H_{24} O_2$ Laurinsäure	
$C_{13} H_{28}$ Tridekan	$C_{13} H_{27}$ Cocyl			
$C_{14} H_{30}$ Tetradekan	$C_{14} H_{29}$ Myryl		$C_{14} H_{28} O_2$ Myristinsäure	
$C_{15} H_{32}$ Pentadekan				
$C_{16} H_{34}$ Hekdekan	$C_{16} H_{33}$ Cetyl	$C_{16} H_{34} O$ Cetylalkohol	$C_{16} H_{32} O_2$ Palmitinsäure	$C_{16} H_{32}$ Cetylen
			$C_{18} H_{36} O_2$ Stearinsäure	
			$C_{25} H_{50} O_2$ Hyänasäure	
	$C_{27} H_{55}$ Ceryl	$C_{27} H_{56} O$ Cerylalkohol	$C_{27} H_{54} O_2$ Cerotinsäure	$C_{27} H_{54}$ Cerylen
	$C_{30} H_{61}$ Myricyl	$C_{30} H_{62} O$ Myricylalkohol	$C_{30} H_{60} O_2$ Melissinsäure	$C_{30} H_{60}$ Myricylen

3. Propangruppe.

Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

Der Stammkohlenwasserstoff ist:

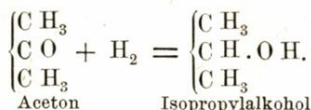
Propan, $C_3 H_8$, od. **Propylwasserstoff**, $C_3 H_7 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\}$, findet sich im Petroleum und kann aus Propyljodid (und Isopropyljodid) durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erhalten werden. Brennt mit leuchtender Flamme. Durch Einwirkung von Cl entsteht daraus Propylchlorid, $C_3 H_7 Cl$, aus welchem man durch Behandlung den Propylalkohol erhält.

Propylalkohol, (primärer), $C_3 H_8 O = C_3 H_7 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix} \right\} O$ oder

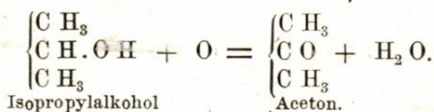
$\left\{ \begin{smallmatrix} C H_3 \\ C H_2 \\ C H_2 \cdot O H \end{smallmatrix} \right.$, bildet sich bei der Gährung von Weintrestern und verschiedenen Fruchtsäften, und kann aus der bei der Destillation des Alkohols zuletzt übergehenden Flüssigkeit, dem sog. Fuselöl, durch fractionirte Destillation gewonnen werden. Es ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Durch Oxydation geht er in Propylaldehyd und Propionsäure über.

Isopropylalkohol, secundärer Propylalkohol,

$C_3 H_8 O = \left\{ \begin{smallmatrix} C H_3 \\ C H \cdot O H \\ C H_3 \end{smallmatrix} \right.$ Man erhält diesen dem Propylalkohol isomeren Alkohol, wenn man Aceton mit Natriumamalgam und Wasser destillirt:



Er ist eine farblose geistig riechende Flüssigkeit, welche bei 84° siedet und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischt. Er bildet zusammengesetzte Aether, Amine u. s. w. wie der primäre Propylalkohol, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass er bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure, sondern Aceton bildet:

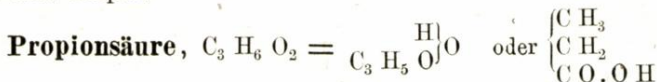


Alkohole dieser Art nennt man secundäre Alkohole. Die Verschiedenheit ihres Verhaltens erklärt sich aus ihrer Structur. Während bei den primären Alkoholen die Veränderungen an einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatom vor sich gehen, so finden bei den secundären Alkoholen die Veränderungen an einem in der Mitte liegenden Kohlenstoffatom statt, an welchem sich nur 2 Atome Wasserstoff, oder 1 Atom Sauerstoff, oder 1 Atom Wasserstoff und Hydroxyl anhängen können, niemals aber die für Säuren charakteristische Carboxylgruppe bilden kann.

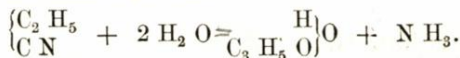
Erhitzt man Isopropylalkohol mit Jodwasserstoff, so erhält man Isopropyljodid. Diese Verbindung stellt man am besten durch Erhitzen von Glycerin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure dar, als eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet:



Bringt man Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure zusammen, so bildet sich Propan.



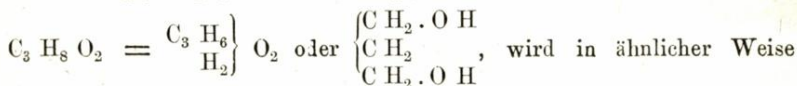
entsteht bei der Oxydation des Propylalkohols und findet sich im rohen Holzessig. Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von Aethylecyanid (Propionitril) mit Kalilauge dar:



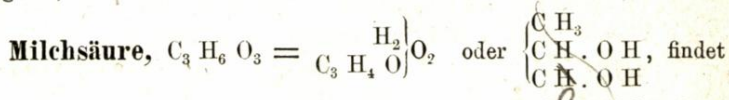
Sie ist der Essigsäure sehr ähnlich und siedet bei 137°.

Die Propionate sind krystallisirbar, fühlen sich fettig an, benetzen sich langsam mit Wasser, worin sie sich allmählig lösen.

Propylenglycol oder Propylenalkohol,

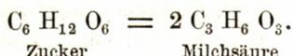


wie das Aethylenglycol dargestellt, durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Propylenacetat. Es ist eine farblose, ölige, süßschmeckende Flüssigkeit, die bei 188° siedet.



sich in der sauren Milch, wo sie durch Zersetzung des Milchzuckers entsteht, bildet sich aber auch bei Anwesenheit eines entsprechenden Gährungsmittels aus anderen Zuckerarten und findet sich daher häufig

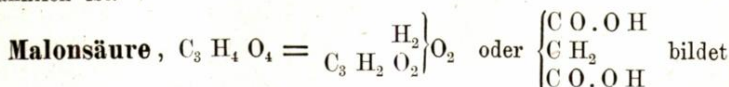
in gegohrenen Flüssigkeiten, wie im Wein, Bier, sowie in gesäuerten Pflanzenstoffen, wie Sauerkraut, Gurken, Rüben. Man stellt sie am besten dar, indem man eine Zuckerlösung mit Zinkoxyd und faulem Käse 8 bis 10 Tage bei einer Temperatur von 30° bis 40° stehen lässt:



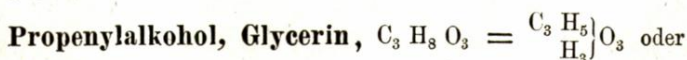
Es bilden sich reichlich Krystalle von Zinklactat, welche durch Umkrystallisiren gereinigt, dann im Wasser wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, wobei das Zink vollständig als Schwefelzink abgeschieden wird.

Die Milchsäure ist eine farblose, syrupdicke, stark saure Flüssigkeit, welche sich leicht im Wasser und Alkohol löst und nicht flüchtig ist.

Im Muskelfleisch findet sich die isomere Fleischmilchsäure vor, $\left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_2 \text{ O H} \\ \text{C H}_2 \\ \text{C H}_2 \text{ O H} \end{array} \right.$, welche der Milchsäure in den meisten Beziehungen sehr ähnlich ist.

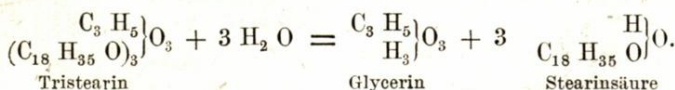


sich bei der Oxydation der Aepfelsäure durch Kaliumdichromat. Sie ist krystallisirbar und im Wasser löslich. Durch Zusammenschmelzen mit Alkalien geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Essigsäure über.



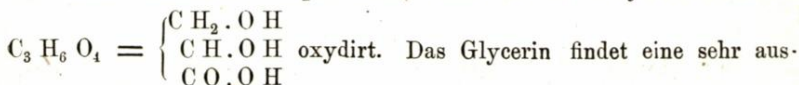
$\left\{ \begin{array}{l} \text{C H}_2 \text{ O H} \\ \text{C H O H} \\ \text{C H}_2 \text{ O H} \end{array} \right.$ Die meisten Fette und Oele sind zusammengesetzte Aether dieses Alkohols.

So ist das Tristearin, welches den Hauptbestandtheil des Unschlitts ausmacht, ein zusammengesetzter Aether des Glycerins, worin die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radical der Stearinsäure ersetzt sind. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung des Zuckers und findet sich daher im Wein. Das Glycerin wird durch Zersetzung der Fette mit Metalloxyden (Verseifung) gewonnen, wobei die Fettsäuren sich mit den Metalloxyden verbinden und das Glycerin frei wird, oder durch Zersetzung der Fette mit überhitztem Wasserdampf, wobei sie sich unter Wasseraufnahme in Glycerin und Fettsäuren spalten, z. B.



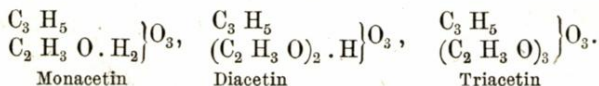
Das Glycerin ist eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, welche auch bei starker Abkühlung flüssig bleibt. Es schmeckt auffallend süß, hat eine Dichte von 1.27, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol. Glycerin löst Jod, Alkalien, alkalische Erden, Chlornatrium, Bleioxyd, Kupfervitriol. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Theil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destillirt es bei 290° unter theilweiser Zersetzung.

Mit verdünnter Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure



gedehnte Anwendung. Man benützt es in der Medicin als äusserliches Mittel, als Zusatz zu Seifen und Pomaden, als Conservationsmittel für pflanzliche und thierische Stoffe, als Schmiermittel, zum Versüssen der Liqueure und des Weines, als Zusatz zum Modellirthon, um das Austrocknen zu verhindern, zur Füllung der Gasuhren u. s. w.

Das Glycerin bildet als dreiwerthiger Alkohol mit den Säuren drei Reihen zusammengesetzter Aether, sogenannte Glyceride. Man unterscheidet Mono-, Di- und Triglyceride, je nachdem 1, 2 oder 3 Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradiale vertreten sind. Man bezeichnet solche Aether gewöhnlich dadurch, dass man die Anfangssilben des lateinischen Namens der Säure mit der Endsilbe in combinirt. So heissen z. B. die Verbindungen des Glycerins mit Essigsäure:

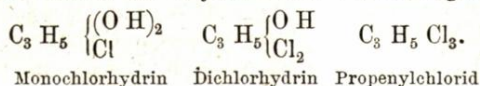


Trinitrin oder **Propenylnitrat**, $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{N O}_2)_3 \} \text{O}_3$, bildet sich bei

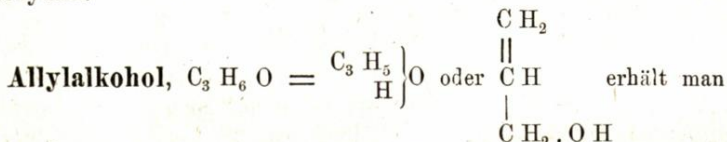
Einwirkung eines kalten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Trinitrin als eine ölarartige, gelbliche Flüssigkeit ab. Es ist geruchlos, löst sich schwer im Wasser, leicht in Alkohol oder Aether und wirkt sehr giftig. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich destilliren, mit einem brennenden Spahn angezündet, verpufft es wie Schiesspulver, aber beim raschen Erhitzen in einem eisernen Gefäss, sowie durch Stoss oder Schlag explodirt es mit furchtbarer Gewalt. Nach einiger Zeit zersetzt es sich von selbst, oft unter heftigster Explosion. In Lösung oder von porösen Stoffen aufgesaugt, zersetzt es sich nicht so leicht. Das Trinitrin wird fabrikmässig in grossen Quantitäten erzeugt und unter dem Namen Nitroglycerin oder Sprengöl zu Sprengarbeiten benützt. Zu diesem Behufe wird es aber mit Infusorienerde, Bergkreide,

Sägspähnen oder Kohlenpulver gemischt und in Patronenform als Dynamit, Rhexit, Dualin in den Handel gebracht.

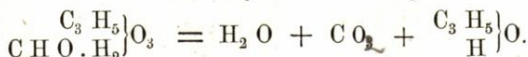
Mit Chlor bildet das Glycerin drei Verbindungen:



Die ersten beiden erhält man durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin, das letztere durch Einwirken von Phosphorchlorid auf Dichlorhydrin.



durch Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Oxalsäure auf 190° , wobei zuerst Monoformin entsteht, welches sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser, Kohlensäure und Allylkohol zerlegt:

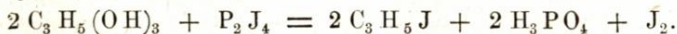


Allylkohol bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und sich mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther gibt. Mit H im Entstehungszustande geht er in Propylalkohol über.

Allylsulfid, $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ | \end{Bmatrix} \text{S}$, ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, und wird künstlich erhalten, indem man Allyljodid auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid einwirken lässt. Es riecht intensiv nach Knoblauch und siedet bei 140° .

Allylsulfocarbamin, $\text{C}_3\text{H}_5 \begin{Bmatrix} \text{C}_3\text{H}_5 \\ | \end{Bmatrix} \text{N}$, bildet den Hauptbestandtheil des Senföls, das durch Digeriren und Destilliren von gemahlenem schwarzem Senf mit Wasser erhalten wird. Künstlich kann es durch Einwirken von Allyljodid auf Silbersulfocyanat dargestellt werden. Es ist eine farblose, ausserordentlich scharf riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche bei 148° siedet und auf der Haut Blasen zieht. (Senfteig.)

Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, wird durch Einwirkung von Phosphorjodid auf Glycerin erhalten:



Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Acrylaldehyd oder Acrolein, $C_3H_4O = C_3H_3O \overset{H}{\}$

entsteht durch Oxydation des Allylalkohols. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der trocknen Destillation der Fette oder des Glycerins unter Austritt von Wasser: $C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O$. Der widrige Geruch, der beim Anbrennen der Fette wahrnehmbar wird, rührt von Acrolein her.

Es ist eine farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizenden Geruch, deren Dampf die Augen und Nasenschleimhäute angreift. Durch Oxydation geht es in Acrylsäure über.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2 = C_3H_3O \overset{H}{\}O$. Diese ist eine farblose

Flüssigkeit von ähnlichem Geruche, wie die Essigsäure. Durch Wasserstoff im Entstehungszustande geht sie in Propionsäure über. Mit schmelzenden Alkalien behandelt, zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und Ameisensäure:



Recapitulation.

Aus den bisher betrachteten organischen Verbindungen ersieht man, dass dieselben in innigem Zusammenhange stehen und vermöge ihrer nahen Beziehungen zu einander durch einfache Reactionen ineinander umgewandelt werden können.

Sumpfgas, Cyan, Ameisensäure als die einfachsten organischen Substanzen, sowie noch einige andere, lassen sich durch Synthese aus ihren Elementen darstellen.

Aus diesen lassen sich auf verschiedene Weise immer höhere Verbindungen aufbauen. Z. B.:

1. Aus Methyljodid erhält man durch Erhitzen mit Zink Aethan, aus diesem durch Behandlung mit Chlor Aethylchlorid und aus dem Aethylchlorid durch Erhitzen mit Kalilauge Aethylalkohol.
2. Aus Methylecyanid entsteht durch Wasserstoff im Entstehungszustande Aethylamin, aus diesem durch Stickstofftrioxyd wieder Alkohol.
3. Methylecyanid wird durch Erhitzen mit Kalilauge in Essigsäure übergeführt, Kaliumacetat mit Kaliumformat erhitzt, gibt Aldehyd und dieser mit nascirendem Wasserstoff wieder Alkohol.
4. Aethylcyanid mit Kalilauge gekocht gibt Propionsäure, welche wieder in ähnlicher Weise in Propylalkohol umgewandelt werden kann.

5. Calciumacetat gibt bei der trocknen Destillation Aceton, dieses wird durch nascirenden Wasserstoff in Isopropylalkohol umgewandelt. Isopropylalkohol mit Jodwasserstoff gibt Isopropyljodid, welches mit Zink erhitzt Propan gibt, aus welchem auf bekannte Weise Propylalkohol erhalten werden kann.
6. Aus den einwerthigen Alkoholen erhält man durch Wasserentziehung Olefine und aus diesen die zweiwerthigen Alkohole. Aus den Glycolen entstehen durch Oxydation die Säuren der Milchsäure- und Oxalsäure-Reihe.
7. Mit schmelzenden Alkalien geben die essigsauren Salze Methan, die propionsauren Aethan, die Salze der Oxalsäure-Reihe (mit Ausnahme der Oxalate) die nächst niedrigere fette Säure.
8. Aus Glycerin erhält man Allylalkohol; umgekehrt bildet sich aus Allyljodid durch Behandlung mit Brom Propenyltribromid, welches mit Silberacetat in Triacetin sich verwandelt, aus welchem durch Behandlung mit Aetzkali wieder Glycerin entsteht.
9. Allylalkohol verwandelt sich durch nascirenden Wasserstoff in Propylalkohol, Acrylsäure in Propionsäure.
10. Aethyljodid mit Zink erhitzt gibt Butan.

4. Butangruppe.

Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

Butan, $C_4 H_{10}$, **Butylwasserstoff**, $\left. \begin{matrix} C_4 H_9 \\ H \end{matrix} \right\}$ oder **Diaethyl**,

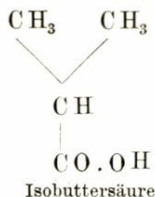
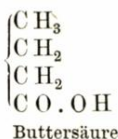
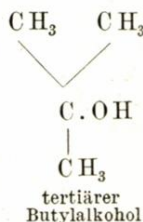
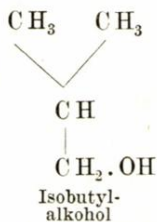
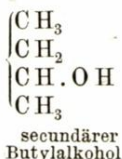
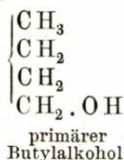
$\left\{ \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \right.$ erhält man, wenn man Aethyljodid mit Zink in verschlossenen Gefässen auf 150° erhitzt. Es ist ein farbloses Gas, welches sich bei 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet, deren Dichte 0.6 ist. Dieser Kohlenwasserstoff findet sich im flüchtigsten Theil des amerikanischen Steinöls und in dem Destillationsproducte der Steinkohlen. Durch Cl wird er im zerstreuten Licht in Butylchlorid, $C_4 H_9 Cl$, verwandelt, aus welchem man mit Kaliumhydroxyd den Butylalkohol erhält.

Butylalkohol, $C_4 H_{10} O = \left. \begin{matrix} C_4 H_9 \\ H \end{matrix} \right\} O$ oder $\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{matrix} \right.$ Dieser

Alkohol wird am besten dargestellt, indem man Kaliumbutyrat mit Kaliumformat destillirt, wobei man Butylaldehyd erhält, welcher durch Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure in den Alkohol übergeht. Er siedet bei 115° und geht bei der Oxydation in Buttersäure über. Ausser diesem primären Butylalkohol kennt man noch

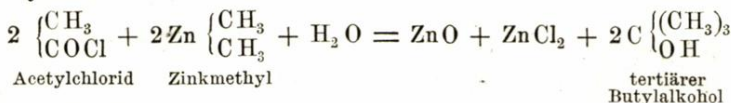
drei isomere Alkohole, einen secundären Butylalkohol, einen Isobutylalkohol und tertiären Butylalkohol.

Nur der primäre und der Isobutylalkohol werden durch Oxydationsmittel in Säuren umgewandelt. Ihre Constitution wird aus den aufgelösten Formeln ersichtlich:

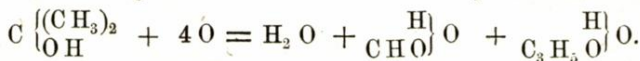


Der Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol ist ein Bestandtheil des Fuselöls der Runkelrübenmelasse und lässt sich durch fractionirte Destillation daraus darstellen. Er siedet bei 109° und liefert bei der Oxydation Isobuttersäure, diese siedet bei 153°.

Der secundäre Butylalkohol wird durch Reduction des Erythrits, und der tertiäre durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhalten:



Im tertiären Butylalkohol ist das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom verbunden, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen vereinigt ist. Alkohole dieser Art nennt man tertiäre Alkohole. Sie gehen bei der Oxydation unmittelbar in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt über. So geht der tertiäre Butylalkohol bei der Oxydation in ein Gemenge von Ameisensäure und Propionsäure über:



Buttersäure, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_7 \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \end{array} \text{O}$ oder $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$. Diese Säure findet sich im freien Zustande im Johannisbrod und als Glycerid in der Butter vor. Sie ist ausserdem im Sauerkraut, im Schweisse

und anderen thierischen Flüssigkeiten aufgefunden worden. Sie bildet sich reichlich bei der Buttersäuregährung, die dann sich einleitet, wenn man eine Zuckerlösung mit etwas Weinsäure, Kreide und faulem Käse 5—6 Wochen lang bei einer Temperatur von 30° stehen lässt. Hierbei bildet sich zuerst Milchsäure, welche sich dann unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwicklung in Buttersäure verwandelt:



Aus dem Calciumbutyrat stellt man durch Wechselersetzung das krystallisirbare Natriumbutyrat dar, welches durch Schwefelsäure zerlegt wird.

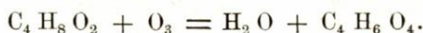
Die Buttersäure ist eine farblose, ölige, ranzig riechende Flüssigkeit, welche bei 160° siedet und mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar ist.

Aethylbutyrat, Buttersäureäther, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \end{matrix} \right\} \text{O}$, wird durch

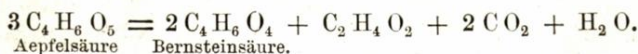
Vermischen von Buttersäure mit Alkohol und Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser als eine angenehm nach Ananas riechende Flüssigkeit erhalten, welche zur Bereitung von Fruchtesenzen und Rum verwendet wird.

Bernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \left\{ \begin{matrix} \text{CO.OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{CO.OH} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$ oder $\left\{ \begin{matrix} \text{CO.OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \text{CO.OH} \end{matrix} \right\} \text{O}_2$. Die

Bernsteinsäure findet sich im Bernstein und in anderen Harzen. Sie entsteht bei der geistigen Gährung neben Glycerin aus Zucker, bei der Gährung des äpfelsauren Calciums und bei der Oxydation verschiedener Fette und Fettsäuren mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:



Man gewinnt sie entweder durch Destillation des Bernsteines oder durch Gährung von äpfelsaurem Calcium unter Zusatz von faulem Käse bei $30\text{—}40^{\circ}$:

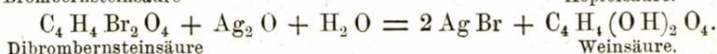
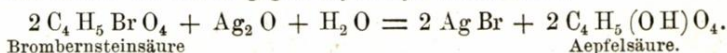


Das entstehende bernsteinsaure Calcium wird mit Schwefelsäure zerlegt. Sie bildet farblose, in heissem Wasser lösliche Krystalle, welche bei der Destillation in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser zerfallen.

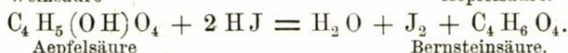
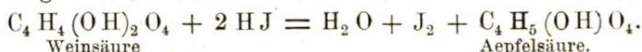
Mit Brom erhitzt gibt sie Monobrombernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4$ und Dibrombernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$.

Von den bernsteinsauren Salzen oder Succinaten findet das Ammoniumsuccinat in der analytischen Chemie Anwendung. Zu der Bernsteinsäure in sehr naher Beziehung stehen zwei im Pflanzenreiche sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure. Diese Säuren entstehen nämlich, wenn man die Monobrom-

und Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd kocht, wobei dieselben das Brom Atom für Atom gegen Hydroxyl vertauschen.



Umgekehrt können Aepfelsäure und Weinsäure durch Reductionsmittel, z. B. durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, wieder in Bernsteinsäure übergeführt werden:



Diese drei Säuren unterscheiden sich durch den Sauerstoffgehalt und in ihren Structurformeln:

Bernstein-,	Aepfel-,	Weinsäure
$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4$	$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_5$	$\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_6$
$\begin{array}{ l} \text{CO.OH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO.OH} \end{array}$	$\begin{array}{ l} \text{CO.OH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH.OH} \\ \text{CO.OH} \end{array}$	$\begin{array}{ l} \text{CO.OH} \\ \text{CH.OH} \\ \text{CH.OH} \\ \text{CO.OH} \end{array}$
zweiwerthig zweibasisch	dreiwerthig zweibasisch	vierwerthig zweibasisch.

Aepfelsäure, $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_5$, findet sich im Saft der meisten sauren Früchte und wird erhalten, wenn man den Saft von unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren mit Bleizucker fällt und das ausgeschiedene äpfelsaure Blei mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet weisse, nadelförmige, zerfliessliche Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und einen angenehm sauren Geschmack besitzen. Das Amid der Aepfelsäure, das Asparagin

$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_3 \left. \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$ findet sich in den Spargeln, in der Eibischwurzel, im Süssholz und den Keimen vieler Pflanzen. Durch salpetrige Säure wird es unter Entwicklung von Stickstoff in Aepfelsäure verwandelt.

Weinsäure, $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_6$, findet sich theils als freie Säure, theils als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, den Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten vor. Sie wird aus Weinstein gewonnen, indem man diesen mit Kreide kocht, wobei sich lösliches normales Kaliumtartrat und unlösliches normales Calciumtartrat bildet:



Die Lösung des normalen Kaliumtartrat versetzt man mit Chlorium, wodurch alle Weinsäure als normales Calciumtartrat gefällt

wird. Die vereinigten Niederschläge von Calciumtartrat werden durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die vom Gyps abfiltrirte Lösung der Weinsäure durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Die Weinsäure bildet grosse monokline Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind und angenehm sauer schmecken. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts und zersetzt sich an der Luft allmählig unter Schimmelbildung. Bei 180° schmilzt sie und geht dabei in die isomere Metaweinsäure über. Bei längerem Erhitzen verliert sie Wasser und zersetzt sich bei noch stärkerem Erhitzen unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker in Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$ und andere Körper. Mit Aetzkali geschmolzen, zersetzt sie sich in Essigsäure und Oxalsäure.

Die Weinsäure dient als Reagens in der analytischen Chemie, in der Zeugdruckerei als Beize, dann zur Bereitung von Brausepulver und säuerlicher Getränke.

Kaliumtartrat. Normales, $K_2C_4H_4O_6$, erhält man durch Neutralisiren des sauren Salzes mit Kaliumcarbonat. Ist leicht löslich in Wasser.

Saures, $\begin{matrix} K \\ H \end{matrix} C_4H_4O_6$ Weinstein. Dieses Salz ist ein wesentlicher Bestandtheil des Traubensaftes und scheidet sich bei der Gährung desselben in dem Masse aus, als der Alkoholgehalt zunimmt. Er setzt sich an der Innenseite der Weinfässer in Gestalt brauner Krusten ab. (Rohr Weinstein.) Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des rohen Weinstein aus heissem Wasser und Entfärben der Lösung mit Thierkohle erhält man den gereinigten Weinstein oder Weinsteinrahm. Dieser bildet weisse, harte, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Er wird zur Erzeugung von reinem Kaliumcarbonat, zum Weissieden von Silberwaaren und in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet.

Durch Sättigen einer heissen Lösung von Weinstein mit Natriumcarbonat erhält man Kaliumnatriumtartrat, $\begin{matrix} K \\ Na \end{matrix} C_4H_4O_6$, welches in grossen rhombischen Prismen krystallisirt und unter dem Namen Seignettesalz in der Medicin und Färberei Verwendung findet.

Durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd erhält man das unter dem Namen Brechweinstein bekannte

Kaliumstibiumtartrat, $\begin{matrix} K \\ SbO \end{matrix} C_4H_4O_6$, welches in der Medicin als Brechmittel Verwendung findet.

Die Weinsäure tritt in vier isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten unterscheiden. Man kennt eine Rechtswein-

säure, eine Linksweinsäure, Traubensäure und eine optisch inactive Weinsäure.

Die gewöhnliche Weinsäure lenkt in ihren Lösungen die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach rechts ab und heisst daher Rechtsweinsäure.

In gewissen, namentlich italienischen Weinsteinarten findet sich neben der Weinsäure noch Traubensäure, welche auf den polarisirten Lichtstrahl nicht einwirkt. Sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak, zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Zusammensetzung haben:

$\text{NH}_4\text{Na} \mid \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, und isomorph mit Seignettesalz sind. Sie unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass sich die einen Krystalle genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen die Rechtsweinsäure, aus den anderen die Linksweinsäure, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nach links dreht. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die Traubensäure, welche auf den polarisirten Lichtstrahl keine Wirkung ausübt.

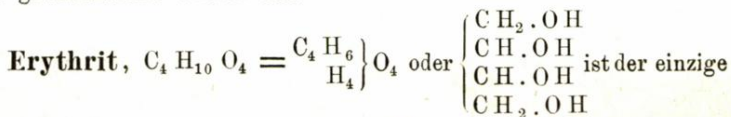
Die aus Dibrombernsteinsäure dargestellte Weinsäure ist optisch unwirksam und lässt sich nicht in eine Rechts- und Linksweinsäure zerlegen.

In naher Beziehung zur Aepfelsäure und Weinsäure steht die vierwerthige, dreibasische:

Citronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, welche gleich jenen im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist. Man gewinnt sie aus dem Citronensaft durch Aufkochen und Filtriren, Sättigen mit Calciumcarbonat und Zerlegung des unlöslichen Calciumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt mit 1 aq in grossen rhombischen Prismen, löst sich leicht im Wasser und hat einen angenehm säuerlichen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie und geht unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$, über, die in höherer Temperatur sich in drei isomere Säuren von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, die Itacon-, Citracon- und die Mesaconsäure zersetzt. Diese Säuren verbinden sich in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam zusammengebracht, mit dem freiwerdenden Wasserstoff und liefern alle drei dieselbe Säure, die Brenzweinsäure.

Die Citronensäure erleidet dieselbe Anwendung wie die Weinsäure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind im Wasser löslich. Calciumcitrat ist im kalten Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich. Uebersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten grösstentheils wieder auf.



bis jetzt bekannte vierwerthige Alkohol. Er findet sich in einigen Flechten und Algen, krystallisirt in grossen quadratischen Prismen, ist leicht im Wasser löslich und hat einen schwachsüssen Geschmack. Löst man ihn in kalter Salpetersäure, so erhält man Erythrylnitrat, in grossen weissen Krystallen, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodiren.

5. Verbindungen

mit mehr als vier Kohlenstoffatomen.

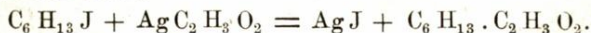
Amylalkohol, $C_5H_{12}O = C_5H_{11}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$, ist der Hauptbestandtheil des sogenannten Fuselöls, welches bei der Rectification des Kartoffel- und Kornbranntweins als Nebenproduct erhalten wird. Er ist eine farblose, bei 132° siedende Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch, welche sich im Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löst.

Amylacetat, $C_5H_{11}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$, Birnäther, wird durch Destillation von Amylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure erhalten. Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 140° siedet, angenehm nach Bergamottbirnen riecht und in der Conditorei und Parfumerie Verwendung findet.

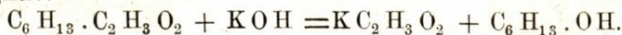
Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2 = C_5H_9\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$, findet sich in der Baldrianwurzel. Entsteht neben Amylvalerat und Valeraldehyd bei der Oxydation des Amylalkohols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, käseartigem Geruch und siedet bei 175° . Sie löst sich im Wasser schwer.

Amylvalerat, $C_5H_{11}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}$, Aepfeläther, bildet sich bei der Oxydation des Amylalkohols. Siedet bei 188° , riecht angenehm nach Aepfeln und findet in der Conditorei Verwendung.

Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$. Hexylwasserstoff oder Hexan, der bei 68° siedende Theil des amerikanischen Steinöls, bildet mit Jod Hexyljodid, welches mit Hilfe von Silberacetat in Hexylacetat übergeführt werden kann:



Durch Zersetzung von Hexylacetat mit Kaliumhydroxyd erhält man Hexylalkohol als eine in Wasser unlösliche, bei 150° siedende Flüssigkeit:



Aehnlich wie dieser werden alle folgenden Alkohole aus den Kohlenwasserstoffen des amerikanischen Steinöls dargestellt.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, findet sich als Glycerid neben den Glyceriden der Buttersäure, Caprylsäure und Caprinsäure in manchen Fetten, wie in der Butter, im Cocosnussöl. Oelige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch, ist schwer löslich in Wasser und siedet bei 190° .

Mannit, $C_6H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_8 \\ H_6 \end{matrix} O_6$. Dieser sechswerthige Alkohol findet sich vorzugsweise in der Manna, aus welcher man den Mannit mit kochendem Alkohol auszieht, und die beim Erkalten sich auscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. Er bildet feine, weisse, seidenglänzende Krystallnadeln, die schwach süss schmecken und sich im Wasser und Alkohol lösen. Künstlich erhält man Mannit, wenn man Traubenzucker mit H im Entstehungszustande zusammenbringt: $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$.

Umgekehrt kann man durch mässige Oxydation Mannit wieder in Traubenzucker verwandeln.

Durch Platinschwarz wird Mannit zu Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, und durch Salpetersäure zu Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ oxydirt, ähnlich wie Aethylenglycol in Glycolsäure und Oxalsäure verwandelt wird.

Das Mannylnitrat wird erhalten durch Vermischen von Mannit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, bildet kleine seidenglänzende Nadeln, welche beim Schlag heftig explodiren.

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, findet sich als Cetylpalmitinat im Wallrath, dem festen Theil des Fettes, welches die Schädelhöhlen einiger Cetaceen ausfüllt, aus welchem der Alkohol durch Zersetzung mit Kaliumhydroxyd dargestellt wird. Der Cetylalkohol bildet eine weisse, geruch- und geschmacklose Masse, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, schmilzt bei 50° und ist in starker Hitze unzersetzt flüchtig. Der Cetylalkohol geht beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kaliumhydroxyd und Calciumhydroxyd unter Wasserstoffentwicklung in die correspondirende Säure, die

Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, über. Diese findet sich als Glycerid (Tripalmitin) fast in allen Fetten, vorzüglich im Palmöl. Sie bildet feine, weisse, fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 62° schmelzen und beim Erkalten zu einer schuppigen Masse erstarren. Sie ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, kommt als Glycerid (Tristearin) neben Palmitinsäure und Oelsäure in den meisten Fetten, vorzüglich im Unschlitt vor und bildet den Hauptbestandtheil der Stearinkerzenmasse. Die

Stearinsäure stellt silberglänzende, weisse Krystalle dar, schmilzt bei 69° und ist weniger leicht in Alkohol löslich als Palmitinsäure. Ein Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Palmitinsäure.

Darstellung der festen fetten Säuren. Die fetten Säuren werden im Allgemeinen aus den Fetten durch Zersetzung derselben mit Metalloxyden dargestellt. Man nennt diese Zersetzung Verseifung. Hierbei verbinden sich die fetten Säuren mit dem Metalloxyd und bilden Seifen, während Glycerin ausgeschieden wird. Die Seife ist entweder an und für sich unlöslich, oder sie wird durch Kochsalzzusatz aus der Lösung ausgeschieden. Durch Zersetzung der Seife mit Schwefelsäure werden die fetten Säuren frei und scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Die Trennung zweier oder mehrerer fester fetter Säuren wird nach zweierlei Methoden vorgenommen: entweder durch Krystallisation aus Alkohol oder durch partielle Fällung. Nach der ersten Methode löst man das Säuregemenge in kochendem Alkohol und lässt erkalten. Es krystallisirt zunächst die kohlenstoffreichste Säure heraus, beim weiteren Verdunsten des Alkohols krystallisiren dann successive die Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt heraus. Nach der zweiten Methode wird eine alkoholische Lösung der fetten Säuren portionenweise mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat versetzt, wobei wiederum die kohlenstoffreichste Säure zuerst als unlösliche Magnesiumseife herausfällt, und so werden durch neue Zusätze von Magnesiumacetat die anderen der Reihe nach, dem geringeren Kohlenstoffgehalte entsprechend ausgefällt. Die so getrennten Säuren müssen aber noch durch Umkrystallisiren gereinigt werden, bis ihr Schmelzpunkt constant bleibt.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, ist als Glycerid (Triolein, Olein) in vielen Fetten, namentlich in den flüssigen enthalten. Zur Darstellung derselben wird Mandelöl oder Olivenöl mit Kalilauge gekocht (verseift), die erhaltene Lösung der Seife mit Bleiacetat gefällt, wobei unlösliche Bleiseife entsteht. Die getrocknete Bleiseife wird mit Aether behandelt, worin sich nur Bleioleat auflöst; durch Zersetzung desselben mit Salzsäure wird die Oelsäure abgeschieden.

Die Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos von öligter Consistenz, ohne Geruch und Geschmack, reagirt nicht sauer, löst sich in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Bei 4° erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse und schmilzt dann erst bei 14° . Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. An der Luft nimmt sie rasch O auf und bildet eine gelbe, ölarartige Flüssigkeit von stark saurer Reaction. Leitet man Stickstofftrioxyd in Oelsäure, so erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure darstellt, die mit Oelsäure isomere Elaidinsäure.

Die Oele, wie Mandelöl, Olivenöl etc., welche Triolein enthalten, bleiben der Luft ausgesetzt lange dünn und flüssig, ohne sich zu verändern, und werden häufig als Schmiermittel verwendet. Man nennt sie nicht trocknende Oele oder Schmieröle. Einige andere Oele, wie Leinöl, werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme dickflüssig und in dünnen Lagen harzartig fest. Diese heissen trocknende Oele oder Firnissöle. Sie enthalten eine der Oel-

säure nicht homologe Säure, die Leinölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, welche dünnflüssig ist, aber an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch zähe und dickflüssig wird.

6. Anhang.

Natürlich vorkommende Fette.

Fette sind stets Gemenge verschiedener Glyceride, namentlich von Tristearin, Tripalmitin und Triolein.

Vorkommen. Die Fette sind sowohl im Pflanzen- als auch im Thierreiche ausserordentlich verbreitet. In den Pflanzen finden sie sich vorzugsweise in den Samen; im Thierorganismus zeigt sich das Fett in eigenen Zellen eingeschlossen, vorzugsweise in grösserer Menge im Bindegewebe unter der Haut, im Netz der Bauchhöhle, in der Umgebung der Nieren, im Knochen- und Nervenmark, in der Milch.

Gewinnung. Die Pflanzenfette werden meistens durch Auspressen der zerkleinerten Pflanzentheile, häufig unter Vermittlung gelinder Wärme, gewonnen. Die flüssigen Fette sind dann noch häufig durch Wasser, Schleim, Eiweisskörper und andere Stoffe verunreinigt, von welchen sie durch Absetzenlassen, dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Procent Schwefelsäure, welche die Verunreinigungen verkohlt, befreit werden. Auch durch Ausziehen der Pflanzentheile mit Schwefelkohlenstoff, und nachheriges Abdestilliren des letzteren können Pflanzenfette vortheilhaft gewonnen werden. Die Gewinnung der Thierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen derselben aus den zerkleinerten Geweben, häufig mit Beihilfe von verdünnten Aetzlaugen.

Eigenschaften. Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur fest (Talgarten), halbfest und salbenartig (Butter und Schmalzarten) oder flüssig (Öle). Die festen enthalten hauptsächlich Stearin, die halbfesten Palmitin, die flüssigen Olein. Die ersten schmelzen sämmtlich unter 100° . Alle Fette machen die Haut schlüpfrig, Papier und Gewebe durchscheinend (Fettflecken), sie werden von porösen Körpern (Thon) begierig aufgesaugt. Im frischen Zustande sind sie geruch- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Lackmus. Sie nehmen aber an der Luft bald, namentlich wenn sie mit Eiweiss, Schleim etc. verunreinigt sind, in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung gelbliche Färbung, üblen Geruch und Geschmack und saure Reaction an, sie werden ranzig. Sie sind unlöslich im Wasser und leichter als dieses, sie schwimmen daher auf dem Wasser. In Wasser aber, welches Gummi, Eiweiss oder Emulsin enthält und deshalb eine schleimige Beschaffenheit besitzt, lassen sich die Fette in Form

kleiner Tröpfchen vertheilen und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch. (Emulsionen.) Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Aether, ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und anderen Destillationsproducten des Steinkohlentheers löslich. Sie sind nicht flüchtig und fangen bei 300° unter Zersetzung zu kochen an, indem sich Acrolein und andere übelriechende Zersetzungsproducte bilden. Für sich brennen sie nur bei sehr starker Erhitzung, mit Docht aber leicht mit hellleuchtender Flamme.

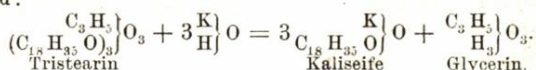
Anwendung. Die Fette werden vorzugsweise als Nahrungsmittel (Respirationsnahrungsmittel), als Leuchtmaterial, Schmiermittel, zu Salben, zur Erzeugung von Seifen, Pflaster, Firnissen, Oelfarben und Arzneimittel verwendet.

Feste Thierfette sind: Rinds- und Hammeltalg; halbfeste: Schweinschmalz, Butter, Gänsefett, flüssige: Fischthran, Leberthran, Klauenfett, Eieröl.

Feste und halbfeste Pflanzenfette sind: Cacaobutter, Muskatbutter, Cocosnussöl, Palmöl, Lorbeeröl. Flüssige oder Oele: Olivenöl, Baumöl, Mandelöl, Ripsöl sind Schmieröle; Leinöl, Nussöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl sind Firnissöle.

Seifen.

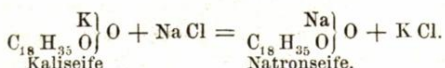
Unter Seifen versteht man im Allgemeinen die Salze der fetten Säuren, speciell die fettsauren Salze der Alkalimetalle. Diese werden dadurch gewonnen, dass man die Fette mit Kali- oder Natronlauge kocht, verseift. Hiebei verbinden sich die fetten Säuren mit dem Alkali, während Glycerin ausgeschieden wird:



Man unterscheidet Kali- und Natronseifen. Die Kaliseifen sind weich und heißen auch Schmierseifen, sie werden namentlich zum Entfetten des Tuches und in Bleichereien angewendet. Die Natronseifen sind fest, heißen harte Seifen und dienen für den gewöhnlichen Gebrauch.

Die Kaliseifen werden durch Kochen der Fette mit Kalilauge, bis die Flüssigkeit klar und dick geworden, dargestellt. Sie enthalten noch Glycerin und überschüssige Lauge.

Die Natronseifen bereitet man entweder directe durch Kochen der Fette mit Natronlauge (Sodaseifen) oder auch dadurch, dass man zunächst Kaliseife darstellt, und diese dann durch Zusatz von Kochsalz in Natronseife überführt:



Man kocht demnach ein Fett mit verdünnter Kalilauge so lange, bis die anfangs milchartige Flüssigkeit durchscheinend klar und dick geworden ist, versetzt diese Lösung, den Seifenleim, mit einer hinreichenden Menge Kochsalz und lässt diese einige Zeit mit dem Seifenleim kochen. Durch das Aussalzen wird die Kaliseife in Natronseife übergeführt, und diese auch

ausgeschieden, weil Seifen in Kochsalzlösungen unlöslich sind. Die ausgeschiedene Seife sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit als dickbreiige durchscheinende Masse, welche um so weniger Wasser enthält, je mehr Kochsalz zugesetzt wurde. Sie wird in Formen geschöpft, und liefert beim Erkalten eine feste grauweisse Masse, welche man zum Unterschiede von wasserreicheren Seifen, Kernseife heisst. Die Flüssigkeit, die sogenannte Unterlauge, enthält das überschüssige Kochsalz, Chlorkalium, Glycerin und andere Substanzen. Die Salze (Seifensiederflüssigkeit) und das Glycerin können daraus gewonnen werden.

Wendet man zur Verseifung Natronlauge an, so hat das Aussalzen nur den Zweck, die Seife abzuscheiden und sie so von dem grössten Theil Wasser zu befreien. Werden solche Seifen nicht ausgesalzen, so enthalten sie noch Glycerin und überschüssige Lauge und heissen gefüllte Seifen.

Kernseifen enthalten 15–30%, gefüllte Seifen 30–60% Wasser.

Je nach dem Fett, aus dem die Seifen entstanden sind, unterscheidet man: Talgseife, Cocosnussölseife, Palmölseife, Baumölseife (Venetianer, Mar-seiller Seife). Toiletteseifen werden mit ätherischen Ölen parfümirt und verschieden gefärbt. Transparente Seifen werden durch Lösen der Seife in Alkohol, Filtriren und Abdestilliren des Alkohols dargestellt. Harzseifen werden durch Verseifung eines Gemenges von Fett und Colophonium mit Natronlauge erhalten.

Die Alkaliseifen fühlen sich fettig an, lösen sich im Wasser zu einer schäumenden Flüssigkeit, und noch leichter im Alkohol. Sie werden durch Kochsalz aus ihren Lösungen abgeschieden. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz einer grossen Menge Wassers zerlegt in saures fettsaures Alkali und freies Alkali. Seifenlösungen geben mit Salzlösungen der Erdalkalimetalle und der schweren Metalle Niederschläge von unlöslichen Metallseifen; so gibt hartes Wasser mit einer Seifenlösung einen weissen Niederschlag von Kalkseife. Durch Säuren werden aus Seifen die Fettsäuren abgeschieden. Die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruht auf verschiedenen Eigenschaften. Die Seife vermittelt die Adhäsion des Wassers zur Haut und zu den Gewebefasern, so dass die Oberfläche dieser Körper viel vollständiger benetzt werden kann, als ohne Seife. Die concentrirte Seifenlösung führt das den Schmutz einschliessende Fett in den emulsionsartigen Zustand über, so dass sich dasselbe schon mechanisch durch Abreiben von den zu reinigenden Körpern trennen lässt. Endlich wird die Seife durch die grosse Verdünnung mit Wasser in saures fettsaures Alkali und freies Alkali zerlegt, welches das Schmutzfett verseift und auflöst, ohne jedoch in diesem verdünnten Zustande der Faser selbst schädlich zu sein.

Pflaster. Unter Pflaster versteht man im Allgemeinen Bleiseifen. Man erhält sie durch Kochen von feingepulverter Bleiglätte mit Fett, namentlich Olivenöl, unter Zusatz von Wasser. Sie werden als äusserliches Heilmittel verwendet.

Stearinkerzen.

Die Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure mit geringen Mengen Palmitinsäure. Die Stearinsäure wird aus Talg dargestellt, entweder durch Verseifung desselben mit 14% Kalk (Kalkmilch) bei gewöhnlichem Druck, oder mit Hochdruckdämpfen bei 200° und nur 3% Kalkzusatz. Die entstandene Kalkseife scheidet sich an der Oberfläche als schmutziggelbe, krümelige Masse aus und wird unter Vermittlung von heissem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei sich die fetten Säuren, Stearin-, Palmitin- und Oelsäure auf der Oberfläche abscheiden und beim Abkühlen zu einer halbfesten Masse erstarren. Diese Masse wird in Tücher geschlagen und unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Oelsäure und den

grösseren Theil der Palmitinsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse wird bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, um das deutliche Krystallisiren zu verhindern und in Lichtformen gegossen. Der Docht ist geflochten und mit einer Lösung von Borsäure oder Phosphorsäure imprägnirt. Die aus den Formen genommenen Kerzen werden polirt und an die Luft gehängt, wobei sie blendend weiss werden.

Wachsarten.

Mit dem Namen Wachs bezeichnet man fettähnliche Substanzen, welche theils zusammengesetzte Aether höherer Alkohole sind, theils auch freie fette Säuren enthalten. Sie sind hart, in der Kälte brüchig, in mässiger Wärme klebend, schmelzen unter 100° und lassen sich schwieriger verseifen als die Fette. Wachsartige Stoffe finden sich in geringer Menge in allen Pflanzen, insbesondere in den glänzenden Ueberzügen der Blätter, Stengel, Früchte und in dem Blütenstaube.

Das Bienenwachs ist ein Product der Bienen. Dasselbe ist ursprünglich gelb, schmilzt bei 63° und besitzt einen angenehmen Geruch. Gewöhnlich wird es an der Sonne gebleicht (weisses Wachs), wobei der Schmelzpunkt auf 70° steigt. Es besteht aus einem in Alkohol löslichen (Cerotinsäure) und einem in Alkohol unlöslichen Bestandtheil (Myricylpalmitinat), ferner enthält es noch Cerolein, ein bei 28° schmelzendes Fett.

Das chinesische Wachs ist das Product der Wachsschildlaus und besteht aus Cerylcerotinat. Es ist weiss und krystallinisch, schmilzt bei 83° .

Mineralöle.

Mit dem Namen Mineralöle bezeichnet man verschiedene Kohlenwasserstoffe, welche theils an mehreren Orten aus dem Innern der Erde hervorquellen, theils Producte der trockenen Destillation von Steinkohlen, bituminösem Schiefer, Torf etc. sind.

Steinöl. Das Steinöl (Erdöl, Petroleum), welches an mehreren Orten, wie namentlich in Nordamerika, am caspischen Meere, in Galizien, der Erde entquillt, ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und wenigen anderen Substanzen. Im amerikanischen Steinöl hat man bis jetzt fünfzehn Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, vom Aethan bis zum Hekdekan, nachgewiesen. Die untersten Glieder bis zum Butan sind gasförmig, lösen sich aber in den höheren leicht auf. Die höheren Glieder sind farblose, ätherisch riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, die einander sehr ähnlich sind, und sich nur durch die immer höher werdenden Dichten und Siedepunkte unterscheiden. Diese Kohlenwasserstoffe werden von Salpetersäure, Schwefelsäure und alkalischen Laugen nicht angegriffen, weshalb man sie von anderen

Substanzen, welche sie begleiten, durch Behandlung mit Säuren und Alkalien leicht trennen kann.

Das rohe Steinöl wird behufs seiner Verwendung als Beleuchtungsmittel destillirt und das Destillat nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Natronlauge und Waschen mit Wasser der fractionirten Destillation unterworfen. Die Destillationsproducte, welche unter verschiedenen Namen in den Handel kommen, sind hauptsächlich folgende:

Der Petroleumäther (Ligroin, Naphtha), enthält die flüchtigsten Bestandtheile des Steinöls, d. h. alles, was bei einer Temperatur bis zu 120° überdestillirt. Er hat eine Dichte von $0.68-0.72$, ist äusserst leicht entzündlich und beginnt bei 45° zu sieden. Löst Kautschuk, Fette und Harze.

Das raffinirte Petroleum ist farblos oder schwach gelblich gefärbt mit bläulichem Schimmer, hat eine Dichte von $0.79-0.81$, entzündet sich erst bei $35^{\circ}-40^{\circ}$ und siedet bei $140^{\circ}-150^{\circ}$. Es wird vorzugsweise als Beleuchtungsmaterial verwendet.

Das Schmieröl oder Paraffinöl enthält die schwerst flüchtigen Bestandtheile. Es ist dickflüssig, braun, hat eine Dichte von $0.84-0.94$ und wird als Schmiermittel verwendet.

Paraffin. Das Paraffin ist ein Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen und scheidet sich beim Erkalten aus der bei der Rectification des Steinöls oder gewisser Theeröle zuletzt übergehenden Flüssigkeit ab. Durch starkes Pressen und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure, Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff wird es gereinigt. Auch wird es aus dem in Galizien vorkommenden Ozokerit gewonnen.

Das Paraffin ist eine weisse krystallinische, wachsartig durchscheinende Masse. Es schmilzt bei $45^{\circ}-65^{\circ}$ und verflüchtigt sich bei 400° . Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen und fetten Oelen. Es wird zur Verfertigung von Kerzen, als Schmiermittel, zum Conserviren von Lebensmitteln und von Holz angewendet.

3. Gruppe.

Kohlenhydrate.

Unter der Bezeichnung Kohlenhydrate fasst man eine Reihe indifferenten organischer Verbindungen zusammen, deren allgemeine Formel $C_xH_{2n}O_n$ ist, in welchen H und O in demselben Verhältnisse enthalten ist, wie im Wasser. Sie gehören zu den verbreitetsten Pflanzenbestandtheilen, einige kommen auch im Thierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Sie sind nicht flüchtig, fest und zwar theils krystallinisch, theils amorph, theils organisirt. Bei der trocknen Destillation geben sie saure Producte und hinterlassen beträchtliche Mengen Kohle. Durch oxydirende Agentien geben sie als End-