In der **Heilkunde** in zwei Stärken verwendet:

a) als Spiritus. Dichte 0,830—0,834 (91,3—90,1 Vol.-% C_2H_6O);

b) als Spiritus dilutus. Dichte 0,892—0,896 (69—68 Vol.-% C_2H_6O).

188 In beiden besprochenen Alkoholen ist das die für Alkohole charakteristische *Hydroxylgruppe* führende Kohlenstoffatom noch mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten also die Gruppe $-C\begin{smallmatrix}H_2\\OH\end{smallmatrix}$. Solche Alkohole werden als *primäre* bezeichnet.

Findet sich in einem Alkohol das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom nur noch mit *einem* Wasserstoffatom verbunden, enthält er also die Gruppe $> C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}$, so bezeichnet man ihn als *sekundären* Alkohol. Führt er aber die Gruppe $\equiv COH$, steht also das hydroxylführende Kohlenstoffatom *unmittelbar* gar nicht mehr mit Wasserstoffatomen, sondern nur noch mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung, so heißt der Alkohol ein *tertiärer*.

Ein in der **Heilkunde** angewendeter *tertiärer* Alkohol ist der *tertiäre Amylalkohol*, $\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}\!\!>\!\!-COH$. Er wird unter dem Namen *Amylenhydrat* (Amylenum hydratum) als Schlafmittel benutzt.

Oxydation der Alkohole.

189 Bei der Oxydation liefern die *primären Alkohole* zunächst *Aldehyde*, z. B. gibt der Äthylalkohol

$$CH_3 \cdot CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}, \text{ Acetaldehyd.}$$

Die *Aldehyde* gehen ihrerseits bei weiterer Oxydation in *Karbonsäure* über, z. B. liefert der Acetaldehyd

$$CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix} \xrightarrow{O} CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}, \text{ Essigsäure.}$$

Die *Aldehyde* (Name bedeutet Alkohol dehydrogenatus) enthalten also die für sie charakteristische[1]) Gruppe COH, die *Karbonsäuren* führen die für Säuren charakteristische Gruppe COOH, die *Carboxylgruppe*.

---

[1]) Man beachte die Verschiedenheit der COH Gruppe der Aldehyde und der tertiären Alkohole (188). Tertiäre Alkohole $\equiv C-OH$; Aldehyde $-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$.

Formaldehyd (Methylaldehyd), H · COH. 190

Der Formaldehyd wird im großen durch Oxydation des Methylalkohols, des Holzgeistes, durch Luft bei Gegenwart von erhitztem Kupfer dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er gasförmig, in Wasser leicht löslich.

Man erhitze ein zu einem Röllchen von 5—10 cm Länge aufgewickeltes Stück Kupferdrahtnetz in der Bunsenflamme zum Glühen. Das Drahtgewebe oxydiert sich oberflächlich zu festem CuO. Man läßt es dann in *heißem* Zustande in einen bereitgestellten Reagierzylinder gleiten, in dem etwa 1 cc (nicht mehr) Methylalkohol sich befindet.

Während das Kupferoxyd des Netzes zu blankem Kupfer reduziert wird, oxydiert sich der Methylalkohol zu Formaldehyd:

$$CH_3OH + CuO = HCOH + Cu + H_2O,$$

der leicht an seiner Reizwirkung auf Nase und Augen erkenntlich ist.

Eine wässerige, etwa 30% H · COH haltende Lösung des Formaldehyds dient unter dem Namen *Formalin* (Formaldehyd solutus) als ausgezeichnetes Desinfektionsmittel. Beim Verstäuben des Formalins dringt der gasförmige, für Bakterien äußerst giftige Formaldehyd in alle Zwischenräume von Möbeln, Kleidern, Wandbekleidungen usw. leicht ein, ohne, wie das zu ähnlichen Zwecken verwendbare Chlor (vgl. Chlorkalk, 178), Farben und Stoffe anzugreifen.

Auch die **Zahnheilkunde** verwendet das *Formalin* in manchen Fällen als Zusatz zu desinfizierenden Pasten.

Alle Aldehyde oxydieren sich leicht zu den ihnen entsprechenden Säuren. Bringt man sie daher mit geeigneten gelösten Metallsalzen zusammen, so reduzieren sie die Metalljonen zu Metall bzw. zu einer niederen Oxydations-, Wertigkeitsstufe des Metalls.

1. Man versetze 2—3 cc Silbernitratlösung und 5 cc Wasser 191
mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion. Den braunen Niederschlag von Silberhydroxyd löse man durch *tropfenweises* vorsichtiges Zufügen von Ammoniak. Zu der ammoniakalischen Silberlösung gebe man *einige Tropfen Formalin* und erwärme *ganz gelinde*. Das Silber wird metallisch abgeschieden, oft in Form eines Silberspiegels.

2. Zu etwa 10—15 cc Fehlingscher Lösung (hierüber siehe 257) 192
setze man einige Tropfen *Formalin* und erhitze. Unter Übergang des Formaldehyds in Ameisensäure wird rotes Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O, abgeschieden.

---

193 Mit Ammoniak bildet Formaldehyd leicht das *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4$.

Man versetze etwa 5—10 cc Formalin mit konzentriertem Ammoniak im Überschuß und dampfe *auf dem Wasserbade* in einem Porzellanschälchen ein. Es hinterbleibt eine weiße, kristallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, das Hexamethylentetramin.

$$6\,H \cdot COH + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

In der **Heilkunde** dient das Hexamethylentetramin unter dem Namen Urotropin (auch Formin, Aminoform, Uriton genannt) *innerlich* als Mittel gegen Blasenleiden und Gicht. Durch Abspaltung von Formaldehyd wirkt es im Urin antiseptisch und soll weiter durch Bildung von verhältnismäßig leicht löslicher Diformaldehydharnsäure (löslich in 300—400 Teilen Wasser) die sehr schwer lösliche Harnsäure (siehe 225, löslich bei 18° in etwa 80 000 Teilen Wasser) der Blasensteine und der gichtischen Konkretionen auflösen.

Das Urotropin ist eine einsäurige Base. Das *salicylsaure* Salz des Urotropins, das Saliformin, wird *innerlich* zu ähnlichen Zwecken verwendet. ebenso das *sulfosalicylsaure* Hexamethylentetramin, das Hexal, $(CH_2)_6N_4 \cdot SO_3H \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$, wie das *sekundäre sulfosalicylsaure* Hexamethylentetramin

$$[(CH_2)_6N_4]_2 \cdot SO_3H \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH, \text{ das Neohexal.}$$

Auch das *kampfersaure* Salz des Hexamethylentetramins, das Amphotropin.

Überhaupt werden in neuerer Zeit eine große Anzahl Präparate, die sich aus *Formaldehyd* in Verbindung mit den verschiedensten Stoffen zusammensetzen, als *innerliche* und *äußerliche* Heilmittel empfohlen.

Acetaldehyd, $CH_3 \cdot COH$.

Äthylalkohol wird durch Oxydationsmittel in Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ und weiter zum Teil auch in Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$ übergeführt.

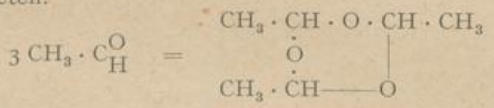
194 Man versetze einige cc Alkohol mit etwas Schwefelsäure und gelöstem Kaliumbichromat. Beim Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit grün durch Reduktion des Chromats zu Chromsulfat; zugleich tritt der erstickende Geruch des Acetaldehyds auf.

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O = CH_3 \cdot CHO + H_2O.$$

Der reine *Acetaldehyd* ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 21°, von unangenehmem, erstickendem Geruche. Er gibt die gleichen Reduktionserschei-

nungen wie oben der Formaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur geht er durch Einwirkung geringer Mengen von Mineralsäuren (H_2SO_4, HCl) in den gleichfalls flüssigen *Paraldehyd* über.

Der *Paraldehyd* ist ein *Polymeres* des gewöhnlichen Acetaldehyds; drei Molekeln des letzteren sind zu einer Molekel Paraldehyd zusammengetreten.



In der **Heilkunde** dient der *Paraldehyd* (Paraldehydum) als zwar schwächeres, dafür aber nur geringe Giftigkeit zeigendes Schlafmittel.

Säuren.

Führt eine Säuremolekel nur *eine einzige Karboxylgruppe*, COOH, 195
so stellt sie eine *einbasische* Säure, eine *Monokarbonsäure* dar (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure); enthält sie *zwei Karboxylgruppen*, so bezeichnet man sie als eine *zweibasische Säure*, eine *Dikarbonsäure* (z. B. Oxalsäure).

Monokarbonsäuren.

a. acyklische (aliphatische) Monokarbonsäuren.

Ameisensäure, H · COOH. 196

Formiatjon H · COO′.

Die Ameisensäure entsteht durch Oxydation des Formaldehyds. *Technisch* gewinnt man sie meist durch Einwirkung von Oxalsäure auf Glyzerin oder in neuerer Zeit durch Einwirkung von Generatorgas (CO) auf Alkalihydroxyde bei ca 200°. CO + NaOH = HCOONa. — In reinem Zustande stellt sie eine farblose flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch dar.

In der **Heilkunde** bezeichnet man als Acidum formicicum (formica, die Ameise) eine 25prozentige wässerige Lösung von H · COOH. Eine 4prozentige weingeistig-wässerige Lösung des Acidum formicicum dient unter dem Namen Spiritus formicarum *äußerlich* als hautreizendes Einreibemittel.

Versuchsmaterial: 25 *proz. Ameisensäure.*

1. Man versetze Ameisensäure mit Bleiessig (gelöstem basi- 197
schem Bleiacetat, siehe S. 11). Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag: Bleiformiat $(H \cdot COO)_2Pb$. Das bei gewöhnlicher Temperatur schwer lösliche Salz kann aus Wasser umkristallisiert werden.

2. Man verdünne ca. 1 cc Ameisensäure mit etwa 5 cc Wasser 198
und trage so lange *gelbes* Quecksilberoxyd, HgO (36),