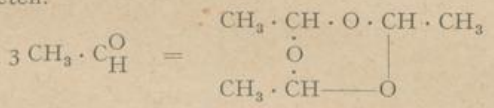
nungen wie oben der Formaldehyd. Bei gewöhnlicher Temperatur geht er durch Einwirkung geringer Mengen von Mineralsäuren (H_2SO_4, HCl) in den gleichfalls flüssigen *Paraldehyd* über.

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),

ein, bis sich nichts mehr löst. Die abfiltrierte klare Lösung erhitzt man zum Kochen. Allmählich scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd (Zerfall der Ameisensäuremolekel) *metallisches Quecksilber* ab.

$$H \cdot COOH + HgO = Hg + CO_2 + H_2O.$$

199 3. Man erhitze eine verdünnte Lösung (wie in 2) von Ameisensäure mit Zusatz von Silbernitrat. Sie färbt sich dunkel von abgeschiedenem metallischem Silber.

Freie Ameisensäure ist, ebenso wie ihr Natriumsalz, das Natriumformiat $H \cdot COONa$, ein kräftiges, in der Analyse manchmal benutztes *Reduktions*mittel für edlere Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber); sie ähnelt darin den Aldehyden.

200 **Essigsäure,** $CH_3 \cdot CO_2H$ und Acetate $CH_3CO_2\overset{I}{M}$.

Acetjon $C_2H_3O_2'$.

Technisch wird die Essigsäure in großen Mengen durch trockene Destillation des Holzes gewonnen (aus dem rohen Holzessig, 186.)

In der **Heilkunde** dient die *konzentrierte Essigsäure* (Acidum aceticum) mit einem Gehalt von wenigstens 96% $C_2H_4O_2$ *äußerlich* als Ätzmittel; eine verdünnte Lösung von Essigsäure, der *Essig* (Acetum), mit 6% $C_2H_4O_2$, wird zu kühlenden Waschungen usw. benutzt.

Salze der Essigsäure mit verschiedenen Metallen, *Acetate*, finden äußerliche und innerliche Anwendung, jedoch ist in ihnen häufig das Metalljon, nicht das Acetjon das Wirksame.

Versuchsmaterial: *Natriumacetat*, $CH_3 \cdot CO_2Na$.

201 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von Natriumacetat mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung. Es entsteht eine *dunkelrote* Färbung von *Ferriacetat*, $(CH_3 \cdot CO_2)_3\overset{III}{Fe}$.

Eine ähnliche blutrote Färbung tritt mit Eisenchlorid ein, wenn eine Schwefelcyanverbindung vorhanden ist (vgl. Versuch 102). Zur Unterscheidung beider Färbungen schüttelt man die rote Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Ist die Färbung durch Eisen*acetat* herbeigeführt, so scheidet sich der Äther *farblos* auf der Oberfläche der Mischung wieder ab, ist Eisen*rhodanid* vorhanden, so geht dies in den Äther über und derselbe färbt sich *dunkelrot*.

Man führe zum Vergleich den Versuch mit Kaliumsulfocyanat, Eisenchlorid und Äther aus.

202 2. Man übergieße eine Messerspitze Natriumacetat in einem Reagierröhrchen mit einigen Kubikzentimetern Alkohol, setze vorsichtig tropfenweise unter Umschütteln 5—10

Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärme gelinde. Es findet Esterbildung statt. Nach der Gleichung:

$$CH_3CO_2H + C_2H_5OH = CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O$$

entsteht *Äthylacetat*, $CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$, Äthylessigester, gewöhnlich „Essigäther" genannt, eine durch ihren charakteristisch erfrischenden Geruch ausgezeichnete, flüchtige Flüssigkeit. Der Essigäther (Aether aceticus) wird auch in der Heilkunde äußerlich und *innerlich* als belebendes Mittel verwendet. Über Ester im allgemeinen siehe 182.

Sind in einem nach (202) zu prüfenden Stoffe leicht Sauerstoff abgebende Substanzen vorhanden, so können sich aus dem zugesetzten Alkohol unter Umständen auch andere flüchtige und riechende Körper bilden, deren Geruch aber von dem des Essigesters doch leicht zu unterscheiden ist. *Chromate* liefern z. B. *Acetaldehyd* (194) von erstickendem Geruche, *Nitrate* geben unter gleichzeitiger Aldehydbildung *Salpetrigsäureäthylester*, $NO_2 \cdot C_2H_5$, von angenehmem Geruch.

Eine weingeistige Lösung von Salpetrigsäureäthylester findet in der Heilkunde unter dem Namen Spiritus aetheris nitrosi zuweilen *innerliche* Verwendung.

b. Karbocyklische (aromatische) Monokarbonsäuren.

Benzoesäure. Phenylameisensäure $C_6H_5 \cdot COOH$. 203

Die Benzoesäure enthält, im Gegensatz zu den aliphatischen Säuren, den Rest C_6H_5 des ringförmigen, *karbocyklischen* Benzols C_6H_6. Sie kommt in der Natur in einigen Harzen vor; sie läßt sich aber auch *synthetisch* gewinnen, z. B. durch Oxydation des Benzaldehyds $C_6H_5 \cdot COH$ und des Kohlenwasserstoffs Toluol $C_6H_5 \cdot CH_3$.

In der **Heilkunde** wird nur die aus *Siambenzoeharz* durch Sublimation dargestellte *natürliche Benzoesäure* (Acidum benzoicum e resina) benutzt. Diese Säure enthält noch andere, von der Art der Darstellung herrührende brenzliche *„empyreumatische"* Nebenbestandteile, die zur Wirksamkeit beitragen. Die Benzoesäure wirkt antiseptisch; sie dient *innerlich* als Expektorans, *äußerlich* als Bestandteil von Mundwässern.

Die Benzoesäure ist unverändert sublimierbar. 204

1. Man erhitze einige Kristalle derselben in einem *trockenen* Reagierzylinder allmählich, am besten in einem kleinen Sandbade, einem mit Sand teilweise gefüllten Porzellantiegel. Die Säure schmilzt (bei 120°), siedet (bei 250°) und die Dämpfe verdichten sich im kälteren Teile des Röhrchens zu Kristallen.

Die freie Benzoesäure ist in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich, (bei 20° bedarf ein Gramm derselben etwa 450 cc Wasser zur Lösung, bei 75° nur 45 cc).

2. Man löse Benzoesäure unter Erhitzen zum Sieden in der eben zur klaren Lösung genügenden Menge Wasser und lasse abkühlen. Die Säure kristallisiert in hübschen Blättchen aus.

Leichtlöslich sind die Alkalisalze derselben, die Benzoate; durch Übersättigen ihrer nicht ganz verdünnten Lösungen mit einer Mineralsäure wird daher die Benzoesäure aus denselben frei gemacht und abgeschieden.

3. Man löse etwas Benzoesäure in ein wenig Natronlauge (oder Ammoniak) auf und versetze die etwas verdünnte klare Lösung mit Salzsäure: es fällt ein kristallinischer Niederschlag von freier Benzoesäure.

Die Benzoesäure läßt sich durch Reduktionsmittel in ihren Aldehyd, den Benzaldehyd, verwandeln.

4. Man übergieße ein Stückchen Natriumamalgam in einem Reagierzylinder mit verdünnter Schwefelsäure und bringe eine kleine Menge Benzoesäure zu dieser Mischung. Es tritt bald der bittermandelartige Geruch des Benzaldehyds auf.

$$C_6H_5 \cdot COOH + 2\,H = C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{matrix} + H_2O.$$

5. Man erhitze Benzoesäure, mit einem Überschuß von Natronkalk gemischt, in einem trockenen Reagierzylinder. Die Säure zersetzt sich und es wird Benzol, C_6H_6, abgespalten.

$$C_6H_5 \cdot COOH + 2\,NaOH = CO_3Na_2 + H_2O + C_6H_6.$$

Man erkennt das Benzol am Geruch; es läßt sich anzünden und verbrennt mit stark rußender Flamme.

Diese Reaktion mit Natronkalk ist von allgemeiner Bedeutung und daher für die organische Chemie wichtig. Bei den Säuren sowohl der karbozyklischen (aromatischen) Gruppe wie denen der aliphatischen Reihe (Fettreihe) läßt sich in obiger Weise durch trockene Destillation mit Natronkalk allgemein der der betreffenden Säure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff gewinnen.

Natronkalk ist ein inniges Gemenge von Natriumhydroxyd mit Calciumhydroxyd; der Zusatz von Calciumhydroxyd verhindert das Schmelzen des Natriumhydroxyds beim Erhitzen und vermindert dadurch dessen Angriff auf das Gefäßmaterial.

Dikarbonsäuren.

Oxalsäure, $C_2O_4H_2$, $\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ und **Oxalate,** $C_2O_4M_2$. 205

Oxalatjon C_2O_4''.

Die Oxalsäure kommt in einigen Pflanzen *natürlich* vor (im Sauerklee, „*Kleesäure*", in der Rhabarberwurzel); *technisch* erhält man sie durch Schmelzen von Sägespänen mit einem Kalium-Natriumhydroxydgemisch.

Als **Heilmittel** wird die Oxalsäure *nicht* benutzt; sie hat aber Bedeutung für die *Toxikologie*. In freiem Zustande in den Organismus eingeführt, wirkt sie ätzend; zugleich aber, ebenso wie ihre Salze, giftig auf Herz und Zentralnervensystem. Da freie Oxalsäure, *Kleesäure*, und das saure Kaliumoxalat C_2O_4HK, das „*Kleesalz*", technische und hauswirtschaftliche Verwendung finden, so ergeben sich, schon durch fahrlässige Verwechslung mit anderen Salzen, Gelegenheiten zur Vergiftung.

Die Oxalsäure hat weiter Bedeutung für die *Semiotik*. Die Oxalsäure ist, allerdings in geringfügiger Menge, ein normaler Bestandteil des Urins, und so findet sich, bei der großen Schwerlöslichkeit des Calciumoxalats (207), dieses Salz öfters kristallinisch in den Harnsedimenten. *Größere* Mengen Oxalsäure bzw. Calciumoxalat treten im Urin bei einzelnen Krankheiten auf (Oxalurie).

Versuchsmaterial: *Ammoniumoxalat*, $C_2O_4(NH_4)_2$. 206

1. Ein wenig *Ammoniumoxalat* werde in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und ihr Chlorcalciumlösung hinzugefügt. Es fällt ein weißer, kristallinischer, *in Wasser und Essigsäure* unlöslicher Niederschlag von *Calciumoxalat*, C_2O_4Ca.

$$C_2O_4(NH_4)_2 + CaCl_2 = C_2O_4Ca + 2\,NH_4Cl.$$

2. Man führe die gleiche Reaktion aus, nur ersetze man das Chlorcalcium durch *Gipswasser* (Calciumsulfatlösung). Es entsteht der gleiche Niederschlag, nur, dem geringen Calciumgehalt des Gipswassers entsprechend, in entsprechend geringerer Menge. 207

Der Nachweis der Oxalsäure mit Gipswasser in essigsaurer Lösung ist *besonders charakteristisch*. *Keine andere Säure* vermag ein so unlösliches Kalksalz zu bilden, daß bei dem geringen Calciumgehalt des Gipswassers eine Ausscheidung eines solchen eintreten könnte.

3. Man löse in einem Becherglase einige Dezigramme kristallisierter Oxalsäure oder auch Ammoniumoxalat in etwa 50—100 cc Wasser, setze etwa 20 cc verdünnte Schwefel- 208

säure hinzu und erhitze. Zur heißen, auf ein weißes Blatt Papier gestellten Flüssigkeit gebe man *tropfenweise* unter Umrühren eine *verdünnte* Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Zuerst verschwindet jeder Tropfen und die Flüssigkeit wird jedesmal farblos, da das entstehende Manganoxydulsalz selbst fast farblos ist; erst nachdem die ganze Oxalsäure zersetzt ist, bewirkt ein weiterer Tropfen Permanganatlösung eine bleibende Rötung der Flüssigkeit.

$$2\,MnO_4K + 5\,C_2O_4H_2 + 3\,SO_4H_2 = 10\,CO_2 + 8\,H_2O + 2\,SO_4Mn + SO_4K_2.$$

$$2\,MnO_4' + 6\,H^{\cdot} + 5\,C_2O_4H_2 = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H_2O + 10\,CO_2.$$

Die Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat ist von besonderer Bedeutung. Da sie *glatt* und *quantitativ* verläuft, sind auf diesen Vorgang eine Anzahl wichtiger quantitativer *oxydimetrischer Methoden* (siehe später bei *Maßanalyse*) gegründet worden.

209 **Oxysäuren.**

Manche Säuren führen neben der für Säuren charakteristischen Karboxylgruppe COOH noch eine oder mehrere mit dem Kohlenwasserstoffreste verbundene Hydroxylgruppen. Man bezeichnet sie als *Oxysäuren*.

a) Acyklische (aliphatische) Oxysäuren.

Gehört der Kohlenwasserstoffrest der Oxysäuren zu der *aliphatischen*, fetten Reihe, so erhalten sie, neben ihrem Säurecharakter, durch die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundenen *Hydroxylgruppen* zugleich die Eigenschaften eines *Alkohols*; man bezeichnet sie daher auch als *Alkoholsäuren*.

210 **Weinsäure,** $C_4H_6O_6$, $\begin{array}{l} CH \cdot OH \cdot COOH \\ | \\ CH \cdot OH \cdot COOH \end{array}$

Tartratjon $C_4H_4O_6''$.

Die Weinsäure ist, wie die Formel zeigt, eine *Dioxydikarbonsäure*. In der **Heilkunde** spielt die Weinsäure (Acidum tartaricum) eine bescheidene Rolle. Als „*Fruchtsäure*" dient sie, wie Citronensäure usw., als durststillendes und auch die Verdauung etwas förderndes Mittel. Ihr saures Kaliumsalz, der *Weinstein* (Kalium bitartaricum, Tartarus depuratus) wird ebenfalls *innerlich* angewendet.

Versuchsmaterial: *Natriumtartrat*, $C_4H_4O_6Na_2$.

211 1. Man erhitze einige Kristalle des Salzes auf dem Platinblech; die Substanz verkohlt unter Aufblähen und Verbreitung eines Geruchs nach verbrennendem Zucker.

2. Man versetze eine Lösung des Salzes mit einer konzentrierten Lösung von *Kaliumacetat* und säure mit Essigsäure *gut* an. Es fällt ein weißer kristallinischer Niederschlag von *Kaliumbitartrat*, $C_4H_4O_6 \cdot KH$. 212

Umkehrung von Versuch 145.

3. Man versetze eine Lösung des Salzes mit *Chlorcalcium* und etwas Ammoniak im Überschuß. Es fällt weißes kristallinisches *Calciumtartrat*, welches man abfiltriere. 213

$$C_4H_4O_6Na_2 + CaCl_2 = C_4H_4O_6Ca + 2\,NaCl.$$

4. Ein wenig des Calciumtartrats wird in einem Reagierzylinder mit sehr wenig Ammoniak und etwas Wasser übergossen; dann setzt man ein *Stückchen festes Silbernitrat* hinzu und erhitzt *sehr langsam*, hoch über der Flamme. Um die Stelle herum, wo das Silbernitrat liegt, bildet sich ein *schöner Spiegel* von reduziertem *Silber*. 214

Weinsäure und Tartrate *verhindern* die Fällung von *Kupferhydroxyd*, auch von *Eisenhydroxyd* und anderen Körpern durch Ätzalkalien. (Vgl. 80. 97. 257.)

b) Karbocyklische (aromatische) Oxysäuren. 215

Ist in einer Oxysäure die Hydroxylgruppe anstatt an einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest an einen *cyklischen*, aromatischen, gebunden, so gewinnt die Säure durch die Hydroxylgruppe nicht gleichzeitig die Eigenschaften eines Alkohols, sondern die eines *Phenols* (siehe hierzu 236). Eine solche Säure bezeichnet man als eine *Phenolkarbonsäure* oder als *aromatische Oxysäure*.

Salizylsäure, $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$.

Die Salizylsäure ist als Oxybenzoesäure der Benzoesäure in manchen Punkten ähnlich.

1. Beim Erhitzen im trockenen Reagierzylinder sublimiert sie wie jene. 216

2. Da sie ebenfalls in kaltem Wasser wenig löslich ist, ihre Alkalisalze sich aber in Wasser lösen, so wird sie, gerade wie Benzoesäure, aus den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch Säure abgeschieden. Versuch analog wie (204; 3). 217

3. Löst man etwas Salizylsäure in Wasser (oder auch in Alkohol), so bringt ein Tropfen Eisenchlorid in dieser Lösung 218

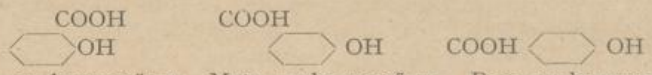
eine schöne *violette* Färbung hervor. (Reaktion auf das Phenolhydroxyl (240) in der Salizylsäure.)

219 4. Versetzt man eine Lösung von ein wenig Salizylsäure in einigen cc Methylalkohol mit dem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht beim Erwärmen der Mischung der angenehme Geruch nach *Salizylsäuremethylester*.

$$C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH + CH_3 \cdot OH = C_6H_4 \cdot OH \cdot COOCH_3 + H_2O.$$

Das ätherische Öl der Gaultheria procumbens, einer nordamerikanischen Ericacee, besteht zu etwa 90% aus diesem Salicylsäuremethylester. Vor der durch Kolbe gemachten Entdeckung der Synthese der Salizylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure diente das *Gaultheriaöl* (auch Wintergreenoil im Handel genannt) als Hauptmaterial zur Darstellung der Salizylsäure.

Die Salizylsäure enthält die Karboxylgruppe und das Phenolhydroxyl an zwei unmittelbar miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen; die beiden charakteristischen Gruppen befinden sich also in *„benachbarter"*, in *„Orthostellung"*. Die Salizylsäure ist in neuerer Zeit ein *wichtiges Heilmittel* geworden; ihre beiden Isomeren, die Meta- und Parasäure, die gleichfalls bekannt sind,



Ortho-oxybenzoesäure Meta-oxybenzoesäure Para-oxybenzoesäure

haben sich dagegen medizinisch indifferent erwiesen.

Die physiologische Wirkung eines organischen Stoffes ist also, wie sich auch in anderen Fällen gezeigt hat, nicht nur durch das Vorhandensein gewisser Atome bzw. Atomgruppen bedingt, sie hängt vielmehr auch von deren Anordnung bzw. gegenseitigen Stellung in der Molekel ab.

Innerlich dient die *Salizylsäure* (Acidum salicylicum) sowie ihr *Natriumsalz* (Natrium salicylicum) gegen rheumatische Leiden, insbesondere den akuten Gelenkrheumatismus.

Zu gleichem Zwecke gebraucht man *Derivate* der Salizylsäure, den *Salizylsäurephenylester* $C_6H_4 \cdot OH \cdot COO \cdot C_6H_5$, das *Salol*; weiter die *Azetylsalizylsäure*, $C_6H_4(O \cdot COCH_3)COOH$, das Aspirin. Diesen beiden reihen sich noch eine größere Zahl anderer Verbindungen der Salizylsäure mit den verschiedensten Stoffen an, die gleichfalls als *innere* Mittel gegen Gelenkrheumatismus, Neuralgien usw. empfohlen werden.

Die freie Salizylsäure wirkt stark antiseptisch; man wendet sie daher auch *äußerlich* an gegen Hautleiden und zur Darstellung von Verbandmaterial. Ebenfalls *äußerlich*, zu Einreibungen gegen rheumatische Affektionen, benutzt man *Ester der Salizylsäure*, z. B. den Methyloxymethylsalizylsäureester, das Mesotan, und den Borneolsalizylsäureester, das Salit.

Als antibakterieller und gärungswidriger Stoff dient die freie Salizylsäure weiter zur *Konservierung von Nahrungsmitteln*.

Säuren aus verschiedenen Gruppen.

Cyanwasserstoff, HCN,(HCy) und Cyanide $\overset{I}{M}CN,(\overset{I}{M}Cy)$. 220

Cyanjon CN′.

Das *einwertige* Radikal Cyan $-\overset{I}{C}\equiv N$ ist in mancher Beziehung analytisch den Halogenen sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren ist jedoch der Cyanwasserstoff HCN nur eine *sehr schwache Säure*; die Verbindungen desselben, die Cyanide, werden daher, wenigstens die wasserlöslichen, durch jede Säure, sogar teilweise durch die Kohlensäure der Luft, zersetzt und es wird Cyanwasserstoff aus ihnen abgeschieden. *Große Giftigkeit sämtlicher Cyanide.*

In der **Heilkunde** verwendet man den freien *Cyanwasserstoff*, die „*Blausäure*", HCN, als *innerliches* Mittel in Form eines wässerig-weingeistigen Destillates von bitteren Mandeln, des *Bittermandelwassers* (Aqua amygdalarum amararum, mit 0,1% HCN). Neben Cyanwasserstoff enthält das Bittermandelwasser noch „*Bittermandelöl*", *Benzaldehyd*, $C_6H_5 \cdot COH$, zum Teil mit einander verbunden zu *Benzaldehydcyanhydrin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CN$.

Versuchsmaterial: *Kaliumcyanid* (*Cyankalium*), KCN.

1. Ein *wenig* Cyankalium werde in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag von AgCN; derselbe ist löslich in *Ammoniak*, in *Cyankaliumlösung* und in *konzentrierter* Salpetersäure. 221

$$KCN + NO_3Ag = AgCN + NO_3K.$$

2. Fügt man zu einer Lösung, die nur *sehr wenig* eines Cyanids enthält, einige Tropfen Ferrosulfat*lösung*, dann einige Tropfen Natronlauge, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Ferrohydroxyd, $\overset{II}{Fe}(OH)_2$. Erwärmt man dann gelinde kurze Zeit, so bildet sich aus dem Cyan des Cyanids und dem Ferrohydroxyd die komplexe Gruppe *Ferrocyan*, vgl. 101. Setzt man der Mischung jetzt einen Tropfen *Eisenchlorid*lösung hinzu und soviel Salzsäure, daß das überschüssige Ferrohydroxyd aufgelöst und die breiige Mischung klar wird, so bleibt ein *blauer* Niederschlag von *Berlinerblau* zurück. 222

$$\alpha)\ \overset{II}{SO_4Fe} + 2\,NaOH = \overset{II}{Fe}(OH)_2 + SO_4Na_2$$

$$\beta)\ \overset{II}{Fe}(OH)_2 + 6\,KCy = \overset{II}{Fe}Cy_6K_4 + 2\,KOH$$

$$\gamma)\ 3\,\overset{II}{Fe}(CN)_6K_4 + 4\,\overset{III}{Fe}Cl_3 = \underbrace{\overset{II}{Fe}_3(CN)_{18}\overset{III}{Fe}_4}_{\text{Berlinerblau}} + 12\,KCl.$$

Sehr scharfe, für Cyan charakteristische Reaktion.

223 3. Man übergieße ein *kleines Körnchen Kaliumcyanid* in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen *gelben Ammonsulfids* und dampfe *auf dem Wasserbade* zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit einigen Tropfen Wasser auf, setzt zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Ammonsulfids einen Tropfen Salzsäure hinzu und *einen* Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung. Es entsteht eine *blutrote* Färbung von Eisenrhodanid (102). Der Übergang des CN′ in das Jon CNS′ erfolgt nach dem Schema

$$KCN + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2S + CNSK$$
$$CN' + S_2'' = CNS' + S''.$$

Nachweis des Stickstoffs in organischen N-haltigen Körpern.

224 *Man kann die Reaktion auch benutzen, um in kohlenstoffhaltigen Körpern Stickstoff überhaupt, der ursprünglich nicht in Form von Cyan vorhanden ist, nachzuweisen.*

Man erhitze eine kleine Menge der Substanz, die man auf Stickstoffgehalt prüfen will, etwa *Harnsäure* (siehe 225), mit einem *kleinen* Stückchen *Natrium*metall in einem trockenen Reagierröhrchen über der Flamme, nachdem man die Mischung mit etwas trockener Soda *überschichtet* hat. Es erfolgt eine kleine Verpuffung und der *Stickstoff* der organischen Substanz ist in *Cyan umgewandelt.*

Man zieht dann die ganze Masse mit Wasser aus, setzt zur Lösung einige Tropfen Ferrosulfatlösung, erwärmt zur Bildung von *Ferrocyan* und verfährt überhaupt so wie in 222 angegeben. Hat man so Cyan nachgewiesen, so ist dadurch mittelbar dargetan, daß die ursprünglich angewandte Substanz Stickstoff enthalten hat.

---

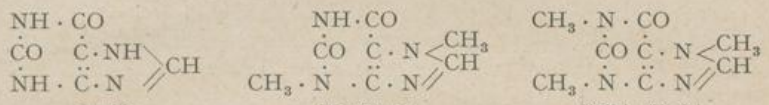
225 **Harnsäure,** $C_5N_4H_4O_3$, $\begin{array}{l} NH \cdot CO \\ CO \quad C \cdot NH \\ NH \cdot C \cdot NH \end{array}\!\!>\!CO$, *Trioxypurin*

Die Harnsäure ist in freiem Zustande in Wasser sehr wenig löslich; bei gewöhnlicher Temperatur bedarf ein Gramm derselben etwa 80 Liter Wasser zur Lösung. Man kann die Harnsäure daher aus den Lösungen ihrer Salze, auch aus dem Harn, durch Zusatz von Salzsäure und Auskristallisierenlassen fast vollständig gewinnen.

226 Man übergieße *einige Körnchen* Harnsäure in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdampfe auf

dem *Wasserbade* zur Trockne. Den gewöhnlich gelb bis rötlich gefärbten Rückstand betupfe man mit einer Spur Ammoniak: es entsteht eine schöne *purpurrote* Farbe. Setzt man dann Ätzlauge hinzu, so geht die rote Farbe in *violett* über.

Diese Reaktion beruht auf der Bildung von *Murexid*, dem Ammoniumsalz der Purpursäure. — Die Murexidreaktion ist eine Reaktion auf den der Harnsäure zugrunde liegenden *Purinkern* C_5N_4. Das *Purin* selbst, $C_5N_4H_4$, ist eine starke Base. — Die Reaktion tritt daher gleichfalls ein bei Derivaten der Harnsäure, d. h. bei anderen Körpern, die diesen *Kern gleichfalls* enthalten. Solche Körper sind z. B. das in der Leber und in Harn und Blut vorkommende *Xanthin*, das in den Kakaobohnen enthaltene *Theobromin* und das in Kaffee und Tee sich findende *Koffein* oder *Thein*.



Xanthin
Dioxypurin

Theobromin
Dimethylxanthin

Koffein (Thein).
Trimethylxanthin.

Gallusgerbsäure, Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$. 227

Das *Tannin* (Acidum tannicum) aus den Eichengallen, eine chemisch nicht ganz einheitliche Substanz, dient in der **Heilkunde** besonders *äußerlich*, als adstringierendes Mittel, da sie wie alle Glieder der Gerbsäuregruppe mit dem Eiweiß der Schleimhäute, Wundflächen usw. unlösliche Verbindungen bildet.

Ebenso beruht in der *Technik* die Lederdarstellung mittels pflanzlicher Gerbstoffe auf der Bildung fester, unveränderlicher Verbindungen der Gerbsäure mit dem stickstoffhaltigen, eiweißähnlichen Knochen- und Bindegewebeleim, dem *Glutin* (Gelatine). Versuch 229.

1. Man löse eine Spur Tannin in Wasser und versetze mit Eisenchlorid: es entsteht eine *schwarzblaue* Färbung von *Ferritannat* (Tinte). 228

2. Man erhitze ein *kleines* Stückchen weiße Gelatine mit ziemlich viel Wasser bis zur klaren Lösung. Zur abgekühlten Flüssigkeit setze man eine verdünnte Lösung von Tannin in Wasser. Es entsteht ein großflockiger Niederschlag von *Leimtannat*, gerbsaurem Leim. 229

Außer der Gallusgerbsäure sind noch eine Reihe anderer Gerbsäuren bekannt, welche zum Teil abweichende Reaktionen zeigen. So fällen manche die Eisensalze nicht schwarzblau, sondern *grün*. Die chemischen Verhältnisse dieser Körper, insonderheit ihre gegenseitigen Beziehungen, sind noch wenig erforscht.