

Der Schwefelkohlenstoff wird abdestilliert und das zurückbleibende Dijodoform aus siedendem Benzol, besser aus Toluol, umkrystallisiert.

Tetraiodäthylen bildet prismatische, gelb gefärbte Nadeln, welche bei 187° schmelzen. In Wasser unlöslich, lösen sie sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Am Lichte bräunt sich Dijodoform und nimmt einen eigentümlichen Geruch an. Konzentrierte Schwefelsäure greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Alkoholische Kalilauge spaltet das Jod als Jodkalium ab, so dass man es in dieser Lösung titrimetrisch nach *Volhard* oder gewichtsanalytisch bestimmen kann. Es ist als Ersatz des Jodoforms empfohlen.

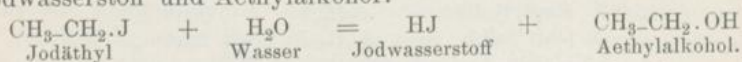
Vom Propylen,  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$  leiten sich 3 Isomere ab:

1.  **$\alpha$ -Chlorpropylen**,  $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$ , aus Propylidenchlorid,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$  und alkoholischer Kalilauge. Das Propylidenchlorid entsteht aus Phosphorpentachlorid und Propionaldehyd.
2.  **$\beta$ -Chlorpropylen**,  $\text{CH}_3\text{-CCl}=\text{CH}_2$ , aus Chloracetol,  $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$  und alkoholischer Kalilauge. Das Chloracetol erhält man aus Phosphorpentachlorid und Aceton.
3.  **$\gamma$ -Chlorpropylen**, **Allylchlorid**,  $\text{CH}_2\text{Cl-CH}=\text{CH}_2$ , wird bei den *Akrylverbindungen* betrachtet werden.

**Dijodacetylen**,  $\text{CJ}\equiv\text{CJ}$ , entsteht bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylsilber oder auf Calciumcarbid. Es ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dijodoforms.

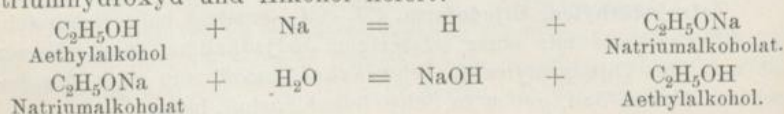
## C. Alkohole.

Wenn man Jodäthyl mit vielem Wasser kocht, so entsteht Jodwasserstoff und Aethylalkohol:



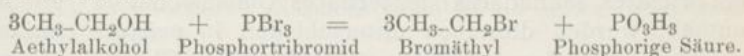
Dass in der Tat dem Alkohol diese, und nicht die zweite für  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  noch mögliche Strukturformel  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$  zukommt, folgt aus seinem Verhalten gegen Natrium und gegen Phosphortribromid.

Ein Grammmolekül Alkohol entwickelt mit Natrium ein Grammatom Wasserstoff, selbst bei Ueberschuss von Natrium nie mehr, dabei entsteht Natriumalkoholat, welches mit Wasser Natriumhydroxyd und Alkohol liefert:



Das eine von den sechs Wasserstoffatomen des Alkohols verhält sich also wesentlich anders, als die fünf übrigen.

Mit Phosphortribromid tauscht der Alkohol Hydroxyl, OH, gegen Brom aus:



Diese Strukturformel des Alkohols  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{.OH}$  erklärt nicht nur die erwähnten Reaktionen, sondern sie gestattet auch, alle bekannten Reaktionen desselben zu erklären und neue voranzusehen.

Die Alkohole sind die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette. Solche Alkohole, welche ein alkoholisches Hydroxyl enthalten, heissen *einatomige, einsäurige* oder *einwertige* Alkohole. Sind in einem Kohlenwasserstoff zwei oder mehr Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt, so entstehen *zweiatomige* oder *mehratomige* Alkohole. Die Reste, mit denen in den Alkoholen die Hydroxylgruppen verbunden erscheinen, heissen *Alkoholradikale*. Die einwertigen Alkohole enthalten einatomige oder einwertige, die zwei- und mehrwertigen Alkohole zwei- oder mehrwertige Alkoholradikale.

Der Name Alkohol ist von dem Aethylalkohol auf die ganze Klasse von Stoffen übertragen. Er stammt aus dem Arabischen und bedeutet *das Feinste*. Beispielsweise sind von den Alkoholen:

<p>Einatomig:  <math>\text{CH}_3\text{.OH}</math> Methylalkohol,  Carbinol.  <math>\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}</math> Aethylalkohol.  <math>\text{C}_3\text{H}_7\text{.OH}</math> Propylalkohole.  <math>\text{C}_4\text{H}_9\text{.OH}</math> Butylalkohole.</p>	<p>Vieratomig:  <math>\text{C}_4\text{H}_6(\text{OH})_4</math> Erythrit.  Fünfatomig:  <math>\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5</math> Adonit, Arabit, Xylit.  <math>\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})_5</math> Rhamnit.</p>
<p>Zweiatomig:  <math>\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2</math> Glykol.</p>	<p>Sechsatomig:  <math>\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6</math> Mannit, Dulcit, Sorbit.</p>
<p>Dreiatomig:  <math>\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3</math> Glycerin.</p>	<p>Siebenatomig:  Perseït  etc.</p>

Die Alkohole sind indifferente Stoffe. Sie vermögen den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Kalium oder Natrium auszutauschen und bilden dabei Alkoholate. Ebenso sind sie im Stande, dieses Wasserstoffatom durch Säureradikale zu ersetzen und liefern dabei zusammengesetzte Aether oder Ester.

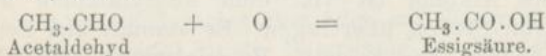
### 1. Einatomige Alkohole, Carbinole, $C_nH_{2n+1}OH$ .

Je nachdem, ob ein einatomiger Alkohol das Hydroxyl an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom\*) gebunden enthält, werden dieselben unterschieden in *primäre* einatomige Alkohole mit der *primären Alkoholgruppe*  $-CH_2OH$ , *sekundäre* einatomige Alkohole mit der *sekundären Alkoholgruppe*  $\text{>}CH.OH$  und *tertiäre* einatomige Alkohole mit der *tertiären Alkoholgruppe*  $\text{>}C.OH$ . Diese drei Gruppen einatomiger Alkohole unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten bei der Oxydation.

Die primären Alkohole liefern bei der Oxydation zuerst *Aldehyde* und diese bei weiterer Oxydation *einbasische Fettsäuren, Monocarbonsäuren*, mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül, wie sie der primäre Alkohol besitzt. Bei diesem Vorgang wird die primäre Alkoholgruppe  $-CH_2.OH$  in die

*Aldehydgruppe*  $-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—H} \end{array}$ , und diese weiter in die

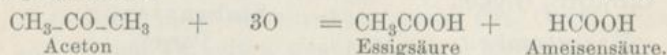
*Carboxylgruppe*  $-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{—OH} \end{array}$  übergeführt.



Die sekundären Alkohole liefern bei der Oxydation *Ketone*. Die Ketone können nur unter Sprengung ihres Kohlenstoffkernes weiter oxydiert werden, die dabei entstehenden Säuren haben daher weniger Kohlenstoffatome im Molekül, als der Ausgangsalkohol. Bei der Ketonbildung wird die

sekundäre Alkoholgruppe  $\text{>}CH.OH$  in die

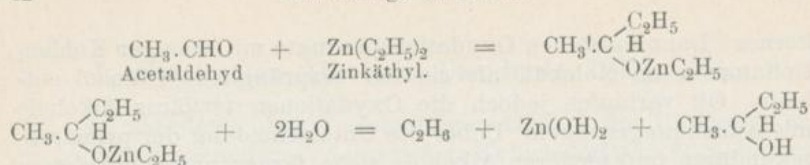
*Carbonylgruppe* oder *Ketongruppe*  $\text{>}C=O$  oxydiert.



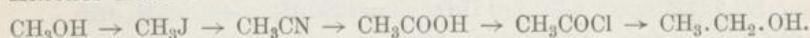
Die tertiären Alkohole besitzen in der tertiären Alkoholgruppe  $\text{>}C.OH$  nur *ein* Wasserstoffatom, es kann daher bei der Oxydation aus derselben nicht Wasser entstehen, vielmehr ist die Oxydation nur möglich durch Sprengung des Kohlenstoff-

\*) Als *primäres Kohlenstoffatom* bezeichnet man ein solches, welches nur mit einem anderen Kohlenstoffatom in direkter Bindung steht. Ein *sekundäres Kohlenstoffatom* ist mit zwei, ein *tertiäres* mit drei anderen Kohlenstoffatomen direkt verkettet.

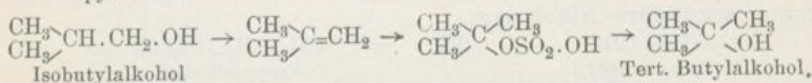
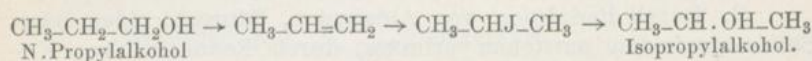




Die Ueberführung eines Alkohols in einen um ein Kohlenstoffatom reicheren Alkohol lässt sich ausführen, indem man den Alkohol in ein Jodalkyl verwandelt, dieses mit Cyankalium in das Cyanid überführt, daraus durch Verseifen die Carbonsäure darstellt, deren Chlorid bei der Reduktion den gesuchten Alkohol liefert:



Um einen primären Alkohol in einen sekundären oder tertiären zu verwandeln, stellt man daraus das Olefin her, addiert Jodwasserstoff oder Schwefelsäure, wobei das Jod bez. der Schwefelsäurerest an das den wenigsten Wasserstoff tragende Kohlenstoffatom tritt und verseift:



Eigenschaften. Die normalen einatomigen Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die höheren feste krystallinische Stoffe, die zum Teil nur noch im Vacuum unzersetzt destillierbar sind. Bei den Isomeren ist schon der tertiäre Butylalkohol fest. Die niedersten Glieder besitzen geistigen Geruch und Geschmack, dann folgen Glieder, welche fuselig riechen und schmecken, die höheren sind geschmack- und geruchlos. Die drei niedersten Glieder sind mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Bei den höheren Gliedern nimmt die Löslichkeit in Wasser mit wachsender Anzahl Kohlenstoffatome rasch ab. Die Siedepunkte steigen regelmässig bei gleichartiger Struktur mit Erhöhung des Molekulargewichts, und zwar um etwa  $20^\circ$  für die Differenz von  $\text{CH}_2$ . Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren sekundären, die sekundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Kochpunkte erniedrigt werden. Die spez. Gewichte der normalen Alkohole zeigen vom Aethylalkohol aufwärts ebenfalls ein regelmässiges Ansteigen.

## Einatomige Alkohole.

		Siede- punkt	Schmelz- punkt	Spez. Gew.
Methylalkohol . . . . .	H. CH <sub>2</sub> OH . . . . .	67 <sup>o</sup>	— 94 <sup>o</sup>	0,796 b. 20 <sup>o</sup>
Aethylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	78,3 <sup>o</sup>	— 112 <sup>o</sup>	0,789 b. 20 <sup>o</sup>
Propylalkohole, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O . . . . .				
1. Normaler . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	97,4 <sup>o</sup>		0,804 b. 20 <sup>o</sup>
2. Iso . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	82,7 <sup>o</sup>		0,789 b. 20 <sup>o</sup>
Butylalkohole, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O . . . . .				
1. Normal primärer . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	116,8 <sup>o</sup>		0,810 b. 20 <sup>o</sup>
2. Normal sekundärer . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH <sub>2</sub> .CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	99 <sup>o</sup>		
3. Iso . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	108,4 <sup>o</sup>		0,806 b. 20 <sup>o</sup>
4. Trimethylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.OH . . . . .	83 <sup>o</sup>	+ 25 <sup>o</sup>	0,786 b. 20 <sup>o</sup>
Amylalkohole, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O . . . . .				
1. Normal primärer . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	138 <sup>o</sup>		0,815 b. 20 <sup>o</sup>
2. Isobutylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> OH . . . . .	131 <sup>o</sup>		0,810 b. 20 <sup>o</sup>
3. Sekundärbutylcarbinol . . . . .	CH <sub>3</sub> .CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ).CH <sub>2</sub> OH . . . . .	128 <sup>o</sup>		
4. Methylpropylcarbinol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	119 <sup>o</sup>		
5. Methylisopropylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH.OH.CH <sub>3</sub> . . . . .	112,5 <sup>o</sup>		
6. Diäthylcarbinol . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH.OH.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	117 <sup>o</sup>		
7. Dimethyläthylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	102 <sup>o</sup>	— 12,5 <sup>o</sup>	0,814 b. 15 <sup>o</sup>
8. Tertiärbutylcarbinol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.CH <sub>2</sub> OH . . . . .	112 <sup>o</sup>	+ 49 <sup>o</sup>	
n. Hexylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	157 <sup>o</sup>		0,819 b. 23 <sup>o</sup>
Pinakolyalkohol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.CH.OHCH <sub>3</sub> . . . . .	120 <sup>o</sup>	+ 4 <sup>o</sup>	
n. Heptylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	175 <sup>o</sup>		0,83 b. 16 <sup>o</sup>
Pentamethyläthylalkohol . . . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C.C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH . . . . .	131 <sup>o</sup>	+ 17 <sup>o</sup>	
n. Oktylalkohol . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	199 <sup>o</sup>		0,83 b. 16 <sup>o</sup>
Cetylalkohol (Aethal) . . . . .	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH . . . . .	340 <sup>o</sup>	+ 49,5 <sup>o</sup>	
Cerylalkohol (Cerotin) . . . . .	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub> OH . . . . .		79 <sup>o</sup>	
Melissyl- od. Myricylalkohol . . . . .	C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> OH . . . . .		85 <sup>o</sup>	

Methylalkohol, Carbinol, Methanol, Holzgeist, CH<sub>3</sub>.OH.

Geschichtliches. Methylalkohol wurde 1661 von *Boyle* unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes aufgefunden. 1812 stellte *Taylor* seine Verschiedenheit vom Weingeist fest. *Dumas* und *Péligot* untersuchten ihn 1831 genau.

Methylalkohol wird im grossen durch trockne Destillation des Holzes aus eisernen Retorten gewonnen. Besser verfährt man so, dass man heisses Generatorgas, welches durch Ueberleiten von Luft über glühende Kohlen entsteht und wesentlich aus Stickstoff und Kohlenoxyd besteht, über das Holz streichen lässt. Die Produkte der trocknen Destillation sind Holzgas, Holzteer, Holzessig und Holzkohle. Im Holzessig ist der Holzgeist enthalten. Daher hat er auch den Namen. Um ihn zu gewinnen, bindet man die Essigsäure an Kalk und gewinnt den rohen Holzgeist durch fraktionierte Destillation. Der rohe Methylalkohol ist mit Aceton, Allylalkohol und Essigsäuremethylester

verunreinigt. Zur Reinigung verwandelt man ihn in den gut krystallisierenden Oxalsäureester, aus dem er durch Verseifen leicht wieder abgetrennt werden kann.

Eine andere Quelle für die Gewinnung von Methylalkohol bildet das *Wintergreenöl*, *Oleum Gaultheriae*, welches neben 10% eines Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{18}$  etwa 90% Salicylsäuremethyl-ester enthält.

Der Methylalkohol kann behufs Beseitigung von Wasser nicht mit Chlorcalcium behandelt werden, weil dieses mit Krystallmethylalkohol,  $CaCl_2 + 4CH_3OH$ , krystallisiert. Man trocknet ihn mit gebranntem Kalk oder mit geglühter Pottasche.

Methylalkohol ist eine leicht bewegliche, farblose, rein geistig riechende Flüssigkeit. Er ist leicht entzündlich und brennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme. Er siedet bei  $67^\circ$ , schmilzt bei  $-94^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 0,796 bei  $20^\circ$ . Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt er sich in jedem Verhältnis.

Bei der Oxydation liefert er Formaldehyd, Ameisensäure und endlich Kohlensäure.

Roher Methylalkohol dient als Denaturierungsmittel für den Brantwein.

#### Aethylalkohol, Aethanol, Weingeist, $CH_3-CH_2.OH$ .

Molekulargewicht = 46,06.

Geschichtliches. Alkoholhaltige Getränke waren schon im Altertum in Gebrauch. Im 8. Jahrhundert scheinen Araber und Ägypter verdünnten Alkohol aus Wein destilliert zu haben. Stärkeren Alkohol wendete im 13. Jahrhundert *Raimundus Lullus* als Arzneimittel an. Die Entwässerung mittels Pottasche lehrte im 15. Jahrhundert *Basilius Valentinus*. Die Darstellung des absoluten Alkohols fanden 1796 *Lowitz* und gleichzeitig *Richter*. 1787 gab *Lavoisier* die qualitative Zusammensetzung des Weingeistes an, die quantitative wurde 1814 von *Saussure* ermittelt.

Vorkommen. Aethylalkohol findet sich in den jungen Früchten einiger *Heracleumarten* und verwandter Pflanzen, im ätherischen Rosenöl, in kleiner Menge auch im rohen Holzgeist, im Steinkohlenteer, im Tieröl, im Humus, im frischen Brot, im Harn der Diabetiker und im nicht pathologischen Harn nach reichlichem Genuss alkoholischer Getränke. In Spuren hat man ihn im Regenwasser nachgewiesen. Ester des Aethylalkohols kommen ebenfalls im Pflanzenreich vor.

Für die praktische Gewinnung des Alkohols und alkoholhaltiger Getränke kommt ausschliesslich die Gewinnung aus *Kohlehydraten* durch die alkoholische Gärung in Betracht. Nur wenige Kohlehydrate sind direkt gärungsfähig, z. B. Traubenzucker, Fruchtzucker; andere, wie Stärke und Rohrzucker müssen erst unter Wasseraufnahme in gärungsfähige Zucker übergeführt werden. Diese Hydrolyse der Kohlehydrate kann bewirkt werden

durch Säuren, oder durch sogenannte *Fermente*, eiweissahnliche Verbindungen, zu denen das *Invertin* und die *Diastase* zählen. So kann Stärke durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt werden.

Invertin wird von der *Hefe* produziert, es verwandelt rechtsdrehenden Rohrzucker in linksdrehenden *Invertzucker*, ein Gemisch gleicher Moleküle Traubenzucker und Fruchtzucker.

Diastase ist das Ferment des *Malzes*. Lässt man Gerste keimen, so hat man das sogenannte *Grünmalz*, während durch Trocknen und Darren des Grünmalzes das eigentliche Malz, *Darrmalz*, entsteht. Die Diastase führt Stärke in Malzzucker und Dextrin über.

Der Vorgang der *alkoholischen Gährung* ist wohl bereits bei Beginn des Sesshaftwerdens von Volksstämmen beobachtet worden. Die alkoholische Gährung des Traubensaftes war wenigstens schon in mythischer Vorzeit bekannt. Als Erfinder derselben werden *Noah* oder *Bacchus* genannt. Dass dabei Zucker verschwindet und dafür Alkohol und Kohlensäure auftreten, erkannte erst *Lavoisier*. Die in den Lehrbüchern gewöhnlich angegebene sog. Gahrungsgleichung  $C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O$  stellte *Gay-Lussac* auf.

Erst *Cagniard de Latour* erkannte (1835) die Hefe als lebenden pflanzlichen Organismus; etwa gleichzeitig wurde dieselbe Beobachtung von *Schwann* gemacht, der den Beweis führte, dass die Hefe die Ursache der Gährung ist. *Pasteur* hat dann die alkoholische Gährung weiter studiert. Er wies die Hefekeime in der Luft durch Filtration der letzteren durch Collodiumwolle nach, er zeigte, dass man die Hefe auch in eiweissfreier Nährlösung kultivieren kann und gelangte schliesslich zu dem Satze „*Keine Gährung ohne Organismen*“. Die Unrichtigkeit dieses Satzes hat kürzlich *Eduard Buchner* erwiesen und damit der chemischen Gahrungstheorie von *Liebig* zum endgiltigen Siege verholfen.

*Buchner* zerrieb frische Bierhefe mit scharfkantigem Quarzsand, bis Flüssigkeit auszutreten begann. Für sich allein ist die Hefe zu elastisch. Dann wurde der Masse etwas Wasser zugesetzt und dieselbe unter einem Druck von 500 Atmosphären ausgepresst. Mit Hilfe eines Gasmotors, einer Zerreibungsmaschine und einer hydraulischen Presse kann man so innerhalb 6 Stunden aus 1 kgr Hefe 500 cc Presssaft gewinnen. Bei diesen Operationen ist eine chemische Veränderung des Inhaltes der Hefezellen nicht zu befürchten.

Als Träger der Gahrwirkung erscheint eine gelöste Substanz, zweifelsohne ein Eiweisskörper, die *Zymase*, welche indessen bisher in reinem Zustande noch nicht isoliert wurde. *Zymase* ist kein „lebendes Protoplasma“, denn Chloroform beeinträchtigt die



Gahrwirkung des Presssaftes nicht. Die Zymase wird durch Alkoholzusatz in eine in Wasser unlösliche Modifikation übergeführt. Erhitzt man den Presssaft, so scheiden sich bereits bei 40–50° Eiweissflocken ab und der Saft wird unwirksam. Der Presssaft ist wenig haltbar, eine im Eisschrank in halbgefullter Flasche aufbewahrte Probe war bereits nach fünftägigem Stehen unwirksam.

Ziemlich haltbar ist dagegen der *getrocknete Hefepresssaft*. 500 cc frischer Saft werden im Vacuumdampfapparat von Soxhlet in einem grossen Glaskolben bei allmählichem Zuflieassen lassen und unter Zusatz von einigen Tropfen Olivenöl an eine gut saugende Wasserstrahlpumpe angeschlossen, bei 20–25° rasch zur Syrupkonsistenz eingedickt, was kaum eine halbe Stunde dauert, sodann auf Glasplatten gestrichen und bei 35° im Vacuum oder im gewöhnlichen Wärmeschrank getrocknet. Nach etwa einem Tage wird das Produkt von den Glasplatten abgeschabt, gepulvert und über Schwefelsäure im Vacuumexsikkator völlig getrocknet. 500 cc Presssaft liefern so circa 70 gr gelbliches Pulver, das an getrocknetes Hühnereiweiss erinnert und angenehm nach Hefe riecht. Mit Wasser übergossen, geht es fast völlig in Lösung, die sich ähnlich wie frischer Presssaft verhält. Der Hefepresssaft vergährt, wie die Hefe selbst, Rohr-, Malz-, Trauben- und Fruchtzucker, nicht jedoch Laktose und Mannit. Er bringt ferner Glykogen zur Gährung, was nach *Koch* und *Hosaeus* die Hefe nicht vermag.

Die Hefe ist also, indem sie die Zymase erzeugt, die ihrerseits die alkoholische Gährung hervorruft, die Ursache für das Eintreten der letzteren. Allerdings ist sie nicht der einzige „Alkoholgahrungspilz“. Wir kennen auch Spaltpilze, welche Alkohol zu erzeugen imstande sind; so vermag der *Bacillus Fitzianus* Zopf aus Glycerin Aethylalkohol zu bilden. Der *Bacillus ethaceticus* vergährt Glycerin, Mannit, Arabinose, Glyzerinsure wesentlich zu Aethylalkohol und Essigsäure. Aehnlich wirkt der *Bacillus pneumoniae* Friedländer auf zuckerhaltige Nährlösungen.

Die Reihe der Alkohol bildenden Bakterien ist damit noch keineswegs erschöpft, indessen haben die hierher gehörigen Prozesse praktische Verwertung bisher noch nicht gefunden. Ebenso liegen die Verhältnisse bei einigen Homologen des Alkohols. Die Bildung von Norm.-Butylalkohol aus Glycerin unter dem Einfluss von *Bacillus butylicus* Fitz wurde von *Fitz* beobachtet und verdient aus historischen Gründen Beachtung. *Emmerling* hat kürzlich *Fitz*s Angaben in allem Wesentlichen bestätigt. Auch *Schimmelpilze* können unter abnormen Lebensbedingungen alkoholische Gährung hervorrufen. Die Schimmelpilzgahrung ist der Hefegährung durchaus analog, d. h. es werden neben dem Alkohol

auch Glycerin und Bernsteinsäure gebildet in demselben Verhältnisse, wie dieselben durchschnittlich bei der Hefegärung beobachtet werden. O. Emmerling hat dies jüngst für *Mucor racemosus* nachgewiesen.

Bei der alkoholischen Gärung, so wie sie sich in der Technik vollzieht, werden etwa 94% des angewandten Zuckers im Sinne der Gay-Lussacschen Gärungsgleichung verwendet. Etwa 6% des Zuckers liefern homologe Alkohole, sog. Fuselöle, Glycerin, Bernsteinsäure, teils werden sie zwecks Fortpflanzung der Hefe zur Bildung von Cellulose, Fett und Eiweiss verbraucht.

Alkohol entsteht auch bei der intramolekularen Atmung zuckerhaltiger lebender Pflanzen. Aus dem Aethylen des Steinkohlengases (in den Kokereien) würde man Alkohol gewinnen können, indem man es an Schwefelsäure addiert und die Aethylschwefelsäure verseift. Die Methode wird aber praktisch noch nicht ausgeübt.

Alkoholhaltige Getränke werden entweder aus zuckerhaltigen, oder aus stärkehaltigen Materialien, mit oder ohne nachfolgende Destillation, hergestellt.

1. Durch direkte Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:

- |  |   |
|--|---|
| <p>a) ohne nachherige Destillation aus:</p> <p>Trauben: Wein,<br/>Aepfeln: Aepfelwein,<br/>Johannisbeeren: Johannisbeerwein<br/>u. s. w.</p> | <p>b) mit späterer Destillation aus:</p> <p>Trauben: Cognac, Franzbranntwein, Tresterbranntwein,<br/>Melasse: Rum,<br/>Kirschen: Kirschwasser (Baden),<br/>Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen)<br/>u. a. m.</p> |
|--|---|

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gärung:

- |   |   |
|---|---|
| <p>a) ohne spätere Destillation aus:</p> <p>Gerste: Bier,<br/>Weizen: Weissbier (Berlin).</p> | <p>b) mit nachheriger Destillation aus:</p> <p>Gerste und Roggen, Weizen oder Hafer und Mais: Kornbranntwein verschiedener Art,<br/>Reis: Arrac (Ostindien),<br/>Kartoffeln: Kartoffelspirit.</p> |
|---|---|

#### Darstellung des Handelsalkohols.

Die Hauptmenge des im deutschen Handel befindlichen Alkoholes — Branntweines — wird aus Kartoffeln hergestellt. Der *Brennereiprozess* besteht wesentlich aus drei Operationen: 1. Die Ueberführung des Stärkemehls in gährungsfähigen Zucker mit Hilfe der *Diastase des Malzes* (*Maischprozess*). 2. Die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure durch die alko-

holische Gährung mit Hilfe der Hefe. 3. Die Gewinnung des entstandenen Alkohols durch Destillation.

Die Kartoffeln werden in dem *Dämpfer* (Fig. 12) mit Dampf von 2—3 Atmosphären auf 140—150° erhitzt und dann aus dem geöffneten Ventil des Dämpfers als Brei durch den Dampf

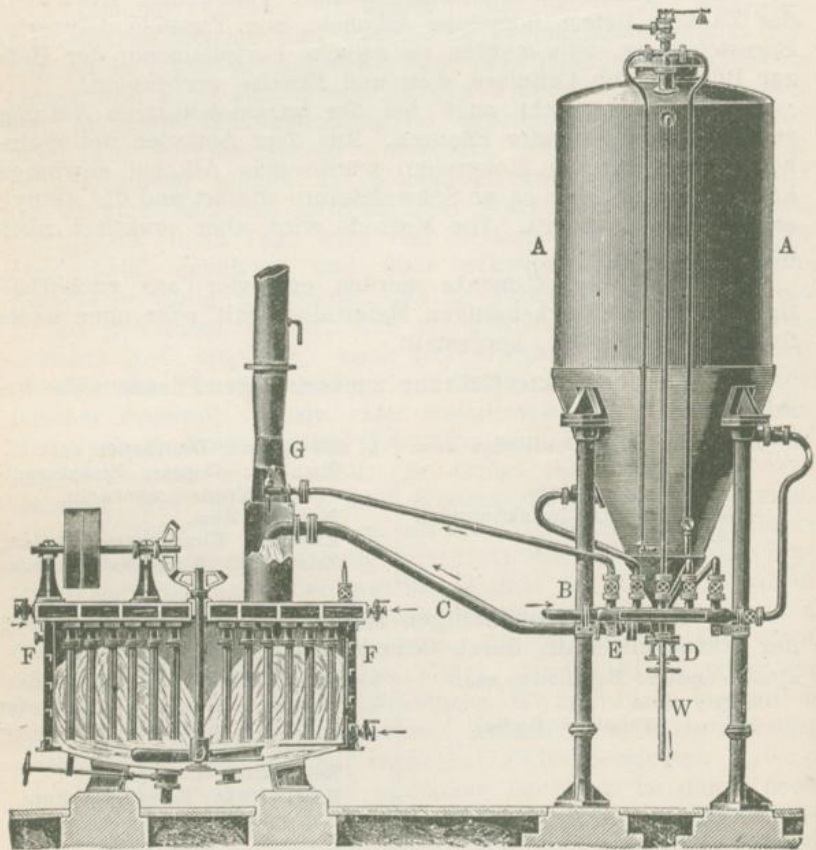


Fig. 12.

herausgedrückt. Der Kartoffelbrei gelangt in den *Maischapparat*, wird hier mit fein zerquetschtem, mit Wasser angeruhrtem *Malz* gemischt. Bei 57—60° wird die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase des Malzes bewirkt. Dabei entsteht wesentlich Maltose. Statt der Verzuckerung mit Diastase kann auch mit

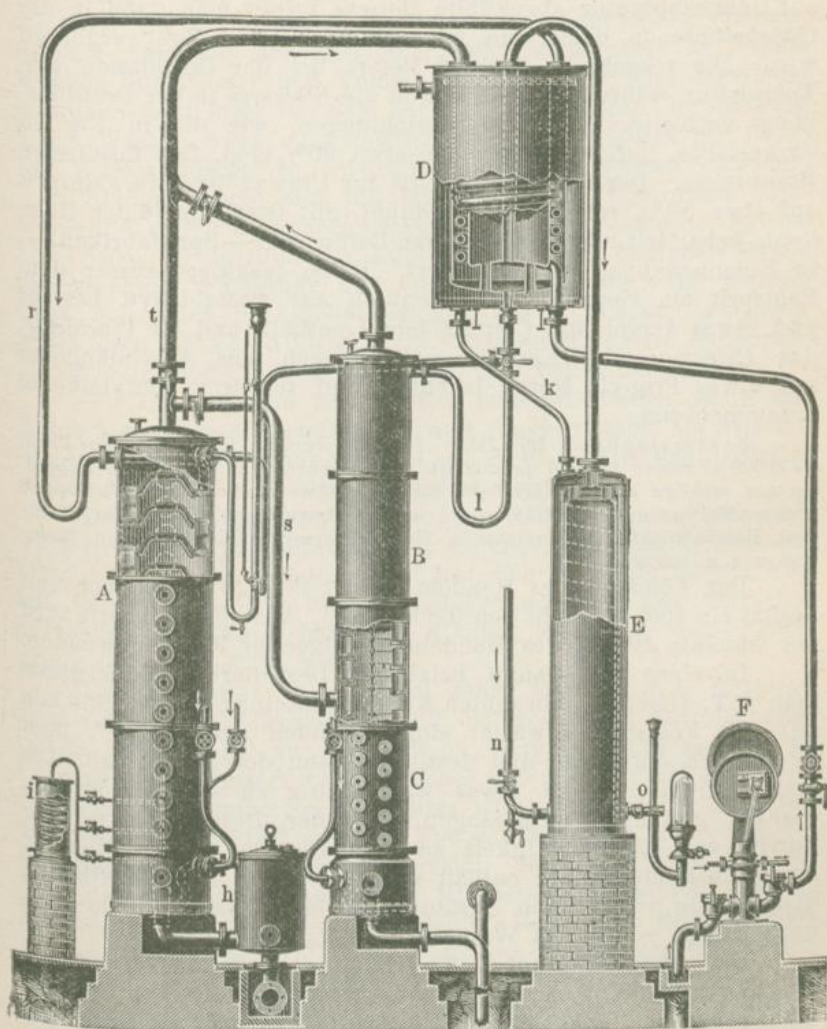


Fig. 13.

Säuren verzuckert werden, diese Methode ist aber für den vorliegenden Zweck weniger gebräuchlich. Das Verzuckerungsprodukt ist dabei wesentlich Traubenzucker und Dextrin. Die auf Gährtemperatur abgekühlte *Maische* bringt man dann in die *Gährbottiche*, in denen sie mit reinkultivierter *Hefe* vergohren wird. Die vergohrene Maische liefert bei der Destillation den *Rohspiritus*, während als Rückstand die *Schlempe* in der Destillierblase verbleibt. Moderne Einrichtungen, wie die in Fig. 13 dargestellte, liefern direkt einen etwa 96%igen, fast fuselfreien Branntwein. Der Rohspiritus wird zur Umwandlung in *Feinsprit* auf etwa 50% mit Wasser verdünnt, mit frisch geglühter Holzkohle behandelt und in besonderen Raffinerien — Spritfabriken —, in Kolonnenapparaten rektifiziert. Dabei resultiert ausser dem Feinsprit ein *Vorlauf*, der wesentlich aus Acetaldehyd besteht und etwas Acetal und Cotronaldehyd enthält, und ein *Nachlauf*, das *Phlegma* oder *Fuselöl*, welches sich aus Amylalkoholen mit etwas Propyl-, Norm.-Isobutyl- und tertiärem Butylalkohol zusammensetzt.

Statistisches. Im Jahre 1901/02 wurden im Deutschen Reich 4239000 hl reiner Alkohol produziert. Dazu wurden 34,5 Millionen Doppelzentner mehligte Stoffe (Kartoffeln, Getreide, Malz u. s. w.), 323000 Doppelzentner Melasse und 1,3 Millionen hl andere Materialien, wie Trester, Kernobst, Beerenfrüchte, Brauereiabfälle, Hefen, Wurzeln, Wein, Obstwein, Steinobst u. s. w. verarbeitet.

Der Feinsprit des Handels enthält 95—96% Alkohol und besitzt ein spez. Gewicht von 0,806—0,81. Aus dem Feinsprit wird der *absolute Alkohol* des Handels in folgender Weise gewonnen.

In einer mit Dampf heizbaren Destillierblase übergiesst man 1 T. frischen gebrannten Kalk in haselnussgrossen Stücken mit 3 T. Feinsprit, erwärmt einige Stunden auf 60—70°, lässt 12 Stunden einwirken und destilliert dann den Alkohol ab. Die ersten Anteile pflegen etwas wasserhaltig zu sein, sie werden deshalb gesondert aufgefangen. Bei der Destillation ist der Zutritt von Luftfeuchtigkeit zu dem Destillat auszuschliessen. Der rückständige Kalk enthält noch reichliche Mengen Alkohol, den man in verdünntem Zustande gewinnen kann, indem man nach Zusatz von etwas Wasser nochmals destilliert.

Der absolute Alkohol des Handels enthält noch bis zu 1% Wasser. Will man ihn ganz wasserfrei erhalten, so löst man etwas in feine Scheiben geschnittenes oder zu Draht gepresstes Natrium in dem mit Kalk möglichst entwässerten Alkohol und destilliert ihn unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit.

Eigenschaften. Alkohol in gänzlich wasserfreiem Zustande ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, welche einen schwachen, eigenartigen Geruch besitzt, bei 78,3° unter

Atmosphärendruck siedet und das spez. Gewicht 0,789 bei 20° aufweist. Wasserhaltiger Alkohol riecht angenehm geistig. Kühlt man Alkohol mit flüssiger Luft ab, so wird er erst dickflüssig und erstarrt dann zu einer firnisartigen Masse, die bei -112° schmilzt. Er brennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme. Alkohol zieht aus der Luft energisch Feuchtigkeit an. Beim Mischen mit Wasser tritt Volumkontraktion ein; das Maximum derselben liegt nahe bei dem Verhältnis von 1 Mol. Alkohol und 3 Mol. Wasser, wenn man nämlich 53,94 Vol. Alkohol mit 49,83 Vol. Wasser mischt, so entstehen 100 Vol. verdünnter Alkohol.

Alkohol mischt sich mit Wasser, Aether, Chloroform, Glycerin und vielen ätherischen Oelen in jedem Verhältnis. Er löst viele Salze, die Aetzalkalien, Kohlenwasserstoffe, Campher, Harze, die Alkaloide, Farbstoffe und viele andere Stoffe. Die meisten Gase lösen sich in Alkohol leichter, als in Wasser; beispielsweise lösen 100 Vol. Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 16 Vol. Stickstoff, 27 Vol. Stickoxyd, 320 Vol. Kohlendioxyd.

Mit Chlorealcium und vielen anderen Stoffen kann der Alkohol zusammenkrystallisieren und fungiert dann als *Krystallalkohol*. Wegen der Bildung von  $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  kann Alkohol nicht mittels Chlorealcium entwässert werden.

Den Nachweis von Wasser im Alkohol kann man mit wasserfreiem Kupfersulfat führen, welches von dem Wasser geläut wird. Wasserfreier Alkohol löst sich in wenig Benzol klar auf, bei mehr als 3% Wasser tritt Trübung ein. Calciumcarbid entwickelt mit wasserhaltigem Alkohol Acetylen, wasserfreier greift es in der Kälte nicht an.

Den Nachweis von Alkohol führt man in dem Destillat. Dieses gibt mit Chromsäure und Schwefelsäure Grünfärbung, indem der Alkohol zu Aldehyd oxydiert, die Chromsäure zu Chromisulfat reduziert wird. Alkohol liefert ferner die Jodoformreaktion. Eine Probe des Destillates wird mit Kalilauge alkalisch gemacht, auf 50–60° erwärmt und mit Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 12 Stunden prüft man den Bodensatz unter dem Mikroskop. Aldehyd, Aether, Essigäther, Aceton geben die gleiche Reaktion. Endlich lässt sich der Alkohol mit Hilfe der *Baumann-Schottenschen* Reaktion in *Aethylbenzoat* überführen.

Der Gehalt wässriger Alkohollösungen an Alkohol wurde früher entweder in Gewichtsprozenten als Grade nach *Richter*, oder in Volumprozenten als Grade nach *Tralles* angegeben, die man mittels besonderer Alkoholometer ermittelte. Jetzt wird in Deutschland im Handelsverkehr die Stärke des Branntweines aus dem spez. Gewicht bei 15° bestimmt und mit Hilfe amtlicher

Tabellen in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Der Alkoholgehalt alkoholischer Getränke, wie Wein, Bier, wird ebenfalls aus dem spez. Gewicht des Destillates gefunden.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Volumprozenten aus dem spez. Gewicht bei 15,5° C. (Wasser von 15,5° C. = 1) nach O. Hehner.

Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
0,9990	0,53	0,66	0,9913	5,06	6,32	0,9872	7,80	9,70
0,9980	1,06	1,34	2	5,12	6,40	1	7,87	9,78
0,9970	1,69	2,12	1	5,19	6,48	0	7,93	9,86
0,9960	2,28	2,86	0	5,25	6,55	0,9869	8,00	9,95
0,9950	2,83	3,55	0,9909	5,31	6,63	8	8,07	10,03
0,9949	2,89	3,62	8	5,37	6,71	7	8,14	10,12
8	2,94	3,69	7	5,44	6,78	6	8,21	10,21
7	3,00	3,76	6	5,50	6,86	5	8,29	10,30
6	3,06	3,83	5	5,56	6,94	4	8,36	10,38
5	3,12	3,90	4	5,62	7,01	3	8,43	10,47
4	3,18	3,98	3	5,69	7,09	2	8,50	10,56
3	3,24	4,05	2	5,75	7,17	1	8,57	10,65
2	3,29	4,12	1	5,81	7,25	0	8,64	10,73
1	3,35	4,20	0	5,87	7,32	0,9859	8,71	10,82
0	3,41	4,27	0,9899	5,94	7,40	8	8,79	10,91
0,9939	3,47	4,34	8	6,00	7,48	7	8,86	11,00
8	3,52	4,42	7	6,07	7,57	6	8,93	11,08
7	3,59	4,49	6	6,14	7,66	5	9,00	11,17
6	3,65	4,56	5	6,21	7,74	4	9,07	11,26
5	3,71	4,63	4	6,28	7,83	3	9,14	11,35
4	3,76	4,71	3	6,36	7,92	2	9,21	11,44
3	3,82	4,78	2	6,43	8,01	1	9,29	11,52
2	3,88	4,85	1	6,50	8,10	0	9,36	11,61
1	3,94	4,93	0	6,57	8,18	0,9849	9,43	11,70
0	4,00	5,00	0,9889	6,64	8,27	8	9,50	11,79
0,9929	4,06	5,08	8	6,71	8,36	7	9,57	11,87
8	4,12	5,16	7	6,78	8,45	6	9,64	11,96
7	4,19	5,24	6	6,86	8,54	5	9,71	12,05
6	4,25	5,32	5	6,93	8,63	4	9,79	12,13
5	4,31	5,39	4	7,00	8,72	3	9,86	12,22
4	4,37	5,47	3	7,07	8,80	2	9,93	12,31
3	4,44	5,55	2	7,13	8,88	1	10,00	12,40
2	4,50	5,63	1	7,20	8,96	0	10,08	12,49
1	4,56	5,71	0	7,27	9,04	0,9839	10,15	12,58
0	4,62	5,78	0,9879	7,33	9,13	8	10,23	12,68
0,9919	4,69	5,86	8	7,40	9,21	7	10,31	12,77
8	4,75	5,94	7	7,47	9,29	6	10,38	12,87
7	4,81	6,02	6	7,53	9,37	5	10,46	12,96
6	4,87	6,10	5	7,60	9,45	4	10,54	13,05
5	4,94	6,17	4	7,67	9,54	3	10,62	13,15
4	5,00	6,24	3	7,73	9,62	2	10,69	13,24

Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
0,9831	10,77	13,34	0,9781	14,73	18,14	0,9470	36,00	42,95
0	10,85	13,43	0	14,82	18,25	60	36,56	43,56
0,9829	10,92	13,52	0,9779	14,90	18,36	50	37,11	44,18
8	11,00	13,62	8	15,00	18,48	40	37,67	44,79
7	11,08	13,71	7	15,08	18,58	30	38,22	45,41
6	11,15	13,81	6	15,17	18,68	20	38,78	46,02
5	11,23	13,90	5	15,25	18,78	10	39,30	46,59
4	11,31	13,99	4	15,33	18,88	00	39,80	47,13
3	11,38	14,09	3	15,42	18,98	0,9390	40,30	47,67
2	11,46	14,18	2	15,50	19,08	80	40,80	48,21
1	11,54	14,27	1	15,58	19,18	70	41,30	48,75
0	11,62	14,37	0	15,67	19,28	60	41,80	49,29
0,9819	11,69	14,46	0,9769	15,85	19,39	50	42,29	49,81
8	11,77	14,56	8	15,73	19,49	40	42,76	50,31
7	11,85	14,65	7	15,92	19,59	30	43,24	50,82
6	11,92	14,74	6	16,00	19,68	20	43,71	51,32
5	12,00	14,84	5	16,08	19,78	10	44,18	51,82
4	12,08	14,93	4	16,15	19,87	00	44,64	52,29
3	12,15	15,02	3	16,23	19,96	0,9290	45,09	52,77
2	12,23	15,12	2	16,31	20,06	80	45,55	53,24
1	12,31	15,21	1	16,38	20,15	70	46,00	53,72
0	12,38	15,30	0	16,46	20,24	60	46,46	54,19
0,9809	12,46	15,40	0,9750	17,25	21,19	50	46,91	54,66
8	12,54	15,49	40	18,08	22,18	40	47,36	55,13
7	12,62	15,58	30	18,85	23,10	30	47,82	55,60
6	12,69	15,68	20	19,67	24,08	20	48,27	56,07
5	12,77	15,77	10	20,50	25,07	10	48,73	56,54
4	12,85	15,86	00	21,31	26,04	00	49,16	56,98
3	12,92	15,96	0,9690	22,08	26,95	0,9190	49,64	57,45
2	13,00	16,05	80	22,85	27,86	80	50,09	57,92
1	13,08	16,15	70	23,62	28,77	70	50,52	58,36
0	13,15	16,24	60	24,38	29,67	60	50,96	58,80
0,9799	13,23	16,33	50	25,14	30,57	50	51,38	59,22
8	13,31	16,43	40	25,86	31,40	40	51,79	59,63
7	13,38	16,52	30	26,53	32,19	30	52,23	60,07
6	13,46	16,61	20	27,21	32,98	20	52,58	60,52
5	13,54	16,70	10	27,93	33,81	10	53,13	60,97
4	13,62	16,79	00	28,56	34,54	00	53,57	61,40
3	13,69	16,89	0,9590	29,20	35,28	0,9090	54,00	61,84
2	13,77	16,98	80	29,87	36,04	80	54,48	62,31
1	13,85	17,08	70	30,44	36,70	70	54,95	62,79
0	13,92	17,17	60	31,00	37,34	60	55,41	63,24
0,9789	14,00	17,26	50	31,62	38,04	50	55,86	63,69
8	14,09	17,37	40	32,25	38,75	40	56,32	64,14
7	14,18	17,48	30	32,87	39,47	30	56,77	64,58
6	14,27	17,59	20	33,47	40,14	20	57,21	65,01
5	14,36	17,70	10	34,05	40,79	10	57,63	65,41
4	14,45	17,81	00	34,52	41,32	00	58,05	65,81
3	14,55	17,92	0,9490	35,00	41,84	0,8990	58,50	66,25
2	14,64	18,03	80	35,50	42,40	80	58,95	66,69



Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.	Spez. Gew.	Gew.- Proz.	Vol.- Proz.
<b>0,8970</b>	59,39	67,11	<b>0,8610</b>	74,68	81,00	<b>0,8250</b>	89,16	92,66
60	59,83	67,53	00	75,14	81,40	40	89,54	92,94
50	60,26	67,93	<b>0,8590</b>	75,59	81,80	30	89,92	93,23
40	60,67	68,33	80	76,04	82,19	20	90,29	93,49
30	61,08	68,72	70	76,46	82,54	10	90,64	93,75
20	61,50	69,11	60	76,88	82,90	00	91,00	94,00
10	61,92	69,50	50	77,29	83,25	<b>0,8190</b>	91,36	94,26
00	62,36	69,92	40	77,71	83,60	80	91,71	94,51
<b>0,8890</b>	62,82	70,35	30	78,12	83,94	70	92,07	94,76
80	63,26	70,77	20	78,52	84,27	60	92,44	95,03
70	63,70	71,17	10	78,92	84,60	50	92,81	95,29
60	64,13	71,58	00	79,32	84,93	40	93,18	95,55
50	64,57	71,98	<b>0,8490</b>	79,72	85,26	30	93,55	95,82
40	65,00	72,38	80	80,13	85,59	20	93,93	96,05
30	65,42	72,77	70	80,54	85,94	10	94,28	96,32
20	65,83	73,15	60	80,96	86,28	00	94,62	96,55
10	66,26	73,54	50	81,36	86,61	<b>0,8090</b>	94,97	96,78
00	66,70	73,93	40	81,76	86,93	80	95,32	97,02
<b>0,8790</b>	67,13	74,33	30	82,15	87,24	70	95,68	97,27
80	67,54	74,70	20	82,54	87,55	60	96,08	97,51
70	67,96	75,08	10	82,92	87,83	50	96,37	97,73
60	68,38	75,45	00	83,31	88,16	40	96,70	97,94
50	68,79	75,83	<b>0,8390</b>	83,69	88,46	30	97,07	98,16
40	69,21	76,20	80	84,08	88,76	20	97,37	98,37
30	69,63	76,57	70	84,48	89,08	10	97,70	98,59
20	70,04	76,94	60	84,88	89,39	00	98,03	98,80
10	70,44	77,29	50	85,27	89,70	<b>0,7990</b>	98,34	98,98
00	70,84	77,64	40	85,65	89,99	80	98,66	99,16
<b>0,8690</b>	71,25	78,00	30	86,04	90,29	70	98,96	99,35
80	71,67	78,36	20	86,42	90,58	60	99,29	99,55
70	72,09	78,73	10	86,81	90,88	50	99,61	99,75
60	72,52	79,12	00	87,19	91,17	40	99,94	99,86
50	72,96	79,50	<b>0,8290</b>	87,58	91,46	30	99,97	99,98
40	73,38	79,85	80	87,96	91,75	38	100,0	100,0
30	73,79	80,22	70	88,36	92,05			
20	74,23	80,60	60	88,76	92,36			

**Absoluter Alkohol, Alcohol absolutus** ist eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche mit schwach leuchtender Flamme verbrennt. Er riecht eigentümlich, schmeckt brennend und verändert Lakmuspapier nicht. Er siedet bei 78,5°, besitzt das spez. Gewicht 0,796—0,800 und enthält 99,6—98,8 Volum-, oder 99,3—98,0 Gewichtsprocente Alkohol.

Fuselhaltiger Alkohol besitzt einen fremdartigen Geruch und trübt sich beim Mischen mit Wasser. Wenn sich 10 cc des Stoffes nach Zusatz von 5 Tropfen Silbernitratlösung und darauf folgendem Erwärmen trüben oder färben, so könnten Aldehyd oder Ameisen-

säure als Verunreinigung zugegen sein. Eine bis auf 1 cc verdunstete Mischung aus 10 cc absolutem Alkohol und 0,2 cc Kalilauge soll nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure nicht nach Fuselöl riechen. 5 cc Schwefelsäure, in einem Probierrohr vorsichtig mit 5 cc Alkohol überschichtet, sollen auch bei längerem Stehen an der Berührungsfläche eine rosenrote Zone nicht bilden, eine Reaktion, die Runkelrübenspiritus liefert. Die rote Farbe einer Mischung von 10 cc absolutem Alkohol und 1 cc Kaliumpermanganatlösung soll nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen: Aldehyd, roher Methylalkohol. Absoluter Alkohol soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniak (Kupfer, Gerbstoff) gefärbt werden. Endlich sollen 5 cc absoluter Alkohol nach dem Verdunsten im Wasserbade einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen.

**Weingeist, Spiritus**, besitzt dieselben Eigenschaften, wie der absolute Alkohol, nur besitzt er das spez. Gewicht 0,830–0,834 bei 91,2–90 Volum-, oder 87,2–85,6 Gewichtsprozenten Alkohol. Er ist wie absoluter Alkohol zu prüfen. Man erhält ihn aus Feinsprit durch Zusatz von Wasser.

**Verdünnter Weingeist, Spiritus dilutus**, wird durch Mischen von 7 T. Weingeist mit 3 T. Wasser hergestellt. Es ist eine klare, farblose, von fremdartigem Geruch freie Flüssigkeit, welche das spez. Gewicht 0,892–0,896, mithin 69–68 Volum-, oder 61–60 Gewichtsprocente Alkohol besitzt. Er muss gegen Silbernitrat-, Baryumnitrat und Ammoniumoxalatlösung indifferent sein, darf also nicht mit Brunnenwasser hergestellt werden.

**45%iger Weingeist** wird durch Mischen gleicher Gewichtsmengen 90%igen Alkohols und Wasser hergestellt und besitzt das spez. Gewicht 0,93.

**Denaturierter Spiritus** wird erhalten, indem dem zu denaturierenden auf 100 Liter reinen Alkohol 2,5 Liter eines Gemisches aus 4 T. rohem Holzgeist und 1 T. Pyridinbasen zugesetzt werden. Obigem Denaturierungsgemisch können auch 4% Lavendel- und 6% Rosmarinöl noch zugesetzt werden. Zur Herstellung von Lacken oder von chemischen Präparaten (Chloroform, Alkaloide etc.) wird die Denaturierung durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$ % Terpentinöl, oder von 0,025% Tieröl oder von 10% Aether, zur Darstellung von Essig durch Zusatz von Wasser und Essig bewirkt.

Zur Herstellung von Brauglasur ist die Denaturierung durch Zusatz von 20% einer Lösung von 1 T. Schellack in 2 T. Alkohol von 95% zulässig.

Die zur Denaturierung bestimmten Pyridinbasen sollen weingelbe Farbe besitzen, flüchtig sein, sich mit Wasser klar mischen und zu  $\frac{9}{10}$  unter 140° C. überdestillieren. Beim Schütteln von 20 cc dieser Pyridinbasen mit 20 cc Natronlauge von 1,4 spez. Gewicht sollen mindestens 18,5 cc der Basen

ungelöst bleiben. Beim Versetzen von 10 cc einer wässrigen Lösung der Pyridinbasen 1:100 mit 5 cc 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Chlorcadmiumlösung sollen nach wenigen Augenblicken deutliche krystallinische Ausscheidungen eintreten. 10 cc der wässrigen Pyridinbasenlösung 1:100 sollen mit 5 cc *Nesslerschem* Reagens einen weissen Niederschlag geben. 1 cc Pyridinbasen in 10 cc Wasser gelöst, soll zur Sättigung nicht weniger als 10 cc Normal-Schwefelsäure gebrauchen.

Als **Vinum, Wein**, bezeichnet das D. A. B. das durch Gärung aus dem Saft der Weintrauben hergestellte unverfälschte Getränk von guter Beschaffenheit. Die Untersuchung und Beurteilung des Weines richtet sich nach den jeweils geltenden allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen und den dazu ergangenen Ausführungsverordnungen, unbeschadet der nachstehenden Forderungen.

Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in 100 cc Flüssigkeit nicht mehr betragen, als 0,2 gr Kaliumsulfat entspricht.

Xeres und andere Südweine, z. B. Madeira, Marsala, Gold-Malaga, Gelber Portwein, Trockenweine Ungarns, Syriens, Griechenlands, des Kaplandes und anderer Weinbaugebiete sollen in 100 cc mindestens 11, höchstens 16 gr Alkohol, sowie nicht mehr als 8 gr Extrakt einschliesslich des Zuckers enthalten.

An Stelle von Xeres darf zur Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen einer der oben genannten Weine verwendet werden, wenn er auch in Farbe und Geschmack dem Xeres ähnlich ist.

Weine, mit Ausnahme des Campherweines, sind klar abzugeben.

**Weinbranntwein, Spiritus e Vino, Cognac**, ist nach dem D. A. B. ein durch Destillation aus Wein hergestelltes Getränk von guter Beschaffenheit, ist klar, gelb und riecht und schmeckt angenehm wenig. Der Alkoholgehalt soll 37—41 Gewichtsproz. betragen.

Bezüglich der Untersuchung und Beurteilung alkoholischer Getränke muss auf ausführlichere Werke verwiesen werden.

**Trichloräthylalkohol**,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Urochloralsäure, die nach dem Genuss von Chloral im Harn auftritt. Er schmilzt bei 18<sup>0</sup> und siedet bei 151<sup>0</sup>.

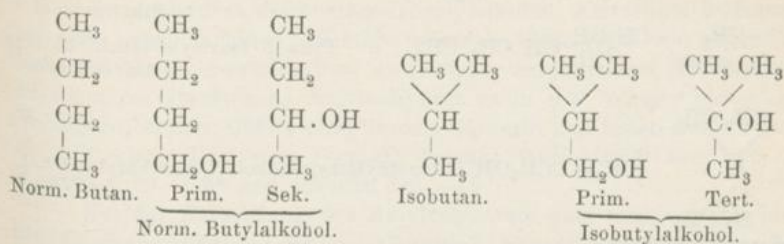
**Propylalkohole, Propanole**,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ , sind in zwei Isomeren bekannt:

1. **Normalpropylalkohol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , wird aus dem Fuselöl durch fraktionierte Destillation erhalten, siedet bei 97,2<sup>0</sup> und besitzt das spez. Gewicht 0,8044 bei 20<sup>0</sup>.

2. **Isopropylalkohol, sec. Propylalkohol, Dimethylcarbinol**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , entsteht durch Reduktion von Aceton oder aus dem normalen Propylalkohol, indem man diesen in Propylen überführt, daraus Isopropyljodid und endlich Isopropylalkohol darstellt. Er siedet bei 82,7<sup>0</sup> und besitzt bei 20<sup>0</sup> das spez. Gewicht 0,7887.

→ Esopral, cf. L. 719.  
→ Fobion, e. c.

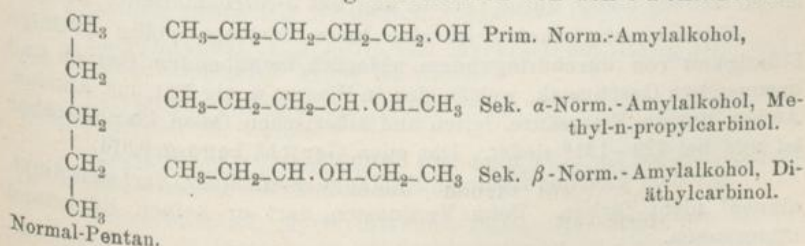
**Butylalkohole, Butanole,  $C_4H_9.OH$** , existieren in vier Isomeren. Vom Normalbutan leiten sich ein primärer und ein sekundärer, von Isobutan ein primärer und ein tertiärer Butylalkohol ab:

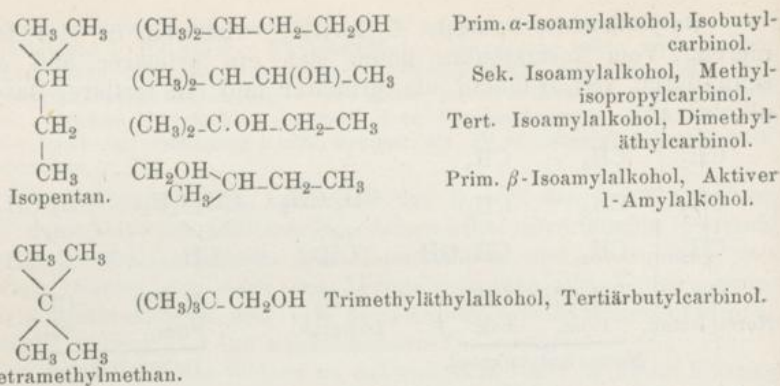


1. **Normalbutylalkohol**,  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH$ , entsteht durch Schizomycetengährung aus Glycerin. Er siedet bei  $116,8^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,8099 bei  $20^{\circ}$ .
2. **Sek. Butylalkohol**,  $CH_3.CH_2.CH.OH.CH_3$ , entsteht durch Reduktion von Methyläthylketon. Er siedet bei  $108,4^{\circ}$ ; sein spez. Gewicht ist 0,802 bei  $20^{\circ}$ .
3. **Isobutylalkohol**,  $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ , findet sich im Fuselöl, siedet bei  $99^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,827 bei  $20^{\circ}$ .
4. **Tertiärer Butylalkohol**,  $(CH_3)_3COH$ , wurde als erster tertiärer Alkohol aus Acetylchlorid und Zinkmethyl erhalten, schmilzt bei  $25^{\circ}$ , siedet bei  $83^{\circ}$  und besitzt das spez. Gewicht 0,7788 bei  $30^{\circ}$ .

**Anesin (Aneson)** soll eine gesättigte wässrige Lösung von *tertiärem Trichlorbutylalkohol*,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ / \quad \backslash \\ OH \quad CCl_3 \end{array}$ , sein. In der Kälte reduziert es langsam ammoniakalische Silberlösung. Festes Aetzkali führt den Alkohol in Chlorkalium und *Oxyisobuttersäure*,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ / \quad \backslash \\ OH \quad COOH \end{array}$ , über. Anesin ist als Anaestheticum empfohlen.

**Amylalkohole, Pentanole,  $C_5H_{11}OH$** . Die 8 möglichen Strukturisomeren sind sämtlich bekannt. Drei davon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, können also in je 3 optisch Isomeren auftreten. Sie leiten sich folgendermassen von den 3 Pentanen ab:





1. **Norm.-Amylalkohol** entsteht aus Amylamin und salpetriger Säure. Er ist in Wasser fast unlöslich und siedet bei 137°.
2. **Methylnormalpropylcarbinol** entsteht durch Reduktion von Methylnormalpropylketon. *Penicillium glaucum* zerstört die rechtsdrehende Modifikation, so dass die linksdrehende übrig bleibt. Siedepunkt 118°.
3. **Diäthylcarbinol** wird durch Behandeln von Ameisensäureäthylester mit Zink und Jodäthyl erhalten und siedet bei 116°.
4. **Isobutylcarbinol** findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Chamillenöl und bildet den Hauptbestandteil des Gährungsamylalkohols. Siedepunkt 131°.
5. **Methylisopropylcarbinol**, aus Methylisopropylketon, siedet bei 112°.
6. **Dimethyläthylcarbinol**, siedet bei 102,5°. Siehe unten Amylenhydrat.
7. **Aktiver 1-Amylalkohol**, ist der aktive Bestandteil des Gährungsamylalkohols. Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht daraus die optisch inaktive Modifikation, die durch Spaltpilzgärung die rechtsdrehende Modifikation liefert.
8. **Tertiärbutylcarbinol** entsteht durch Reduktion des Chlorides der Trimethylessigsäure mit Natriumamalgam. Er schmilzt bei 49° und siedet bei 112°.

**Amylalkohol, Alcohol amylicus**, besteht wesentlich aus  $\alpha$ -Isoamylalkohol (Isobutylcarbinol) und etwas 1-Amylalkohol. Die Alkohole lassen sich am besten durch Veresterung mit 3-Nitrophtalsäure trennen.

Gährungsamylalkohol ist eine klare, farblose, völlig flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem widerlich betäubendem Geruch und brennendem Geschmack, welche sich in Wasser wenig löst, mit Alkohol, Aether, Benzin, Essigsäure, fetten und ätherischen Oelen klar mischbar ist und bei 129–131° siedet. Das spez. Gewicht beträgt 0,814.

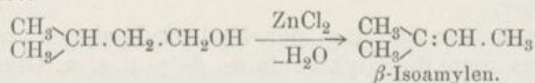
Mit dem gleichen Raunteil Kalilauge geschüttelt, darf sich Amylalkohol nicht färben. Beim Verdunsten darf er keinen Rückstand hinterlassen.

Amylenhydrat, Dimethyläthylcarbinol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ .

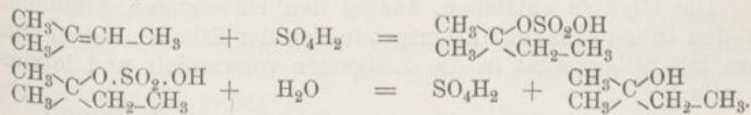
Molekulargewicht = 88,12.

Amylenhydrat, der tertiäre Isoamylalkohol, Amylenum hydratum, ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem ätherisch-gewürzhaften, an Campher erinnerndem Geruche und brennendem Geschmack. Amylenhydrat ist in 8 T. Wasser löslich, mit Weingeist, Aether, Chloroform, Benzin, Glycerin und fetten Oelen mischt es sich klar. Das spez. Gewicht beträgt 0,815–0,820 bei 15°. Es siedet bei 99–103° und schmilzt bei –12°.

Bei der Darstellung des Amylenhydrats geht man aus von dem Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink hauptsächlich  $\beta$ -Isoamylen, Pental, liefert:



Man schüttelt dieses bei –20° mit Schwefelsäure, die mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und verseift die entstandene Amylschwefelsäure durch Kochen mit Wasser:



20 cc der wässrigen Lösung (1 = 20) sollen 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung innerhalb 10 Minuten nicht entfärben (Amylen). Die wässrige Lösung (1 = 20) soll auf ammoniakalische Silbernitratlösung bei 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade nicht reduzierend einwirken (Amylaldehyd).

**n-Hexylalkohol**,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im ätherischen Oel der Samen von *Heracleum giganteum* vor.

**n-Heptylalkohol, Oenanthalkohol**,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ , findet sich im Weinfuselöl und entsteht durch Reduktion des Oenanthols.

**n-Oktylalkohol**,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , ist als Essigsäureester im ätherischen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester in dem ätherischen Oel von *Pastinaca sativa* und *Heracleum giganteum* enthalten.

**Laurylalkohol**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$  und **Myrylalkohol**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$ , finden sich als zusammengesetzte Aether im Walrat.

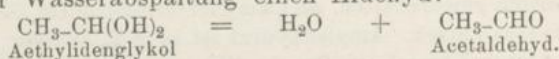
**Cetylalkol, Aethal**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ , bildet als Palmitinsäureäther den Hauptbestandteil des Walrats.

**Cerylalkohol, Cerotin**,  $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$ , ist in Form des Cerotinsäureesters der Hauptbestandteil des chinesischen Wachses.

**Melissylalkohol, Myricylalkohol**,  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ , findet sich als Palmitinsäureester im Bienenwachs, als Cerotinsäureester im Carnaubawachs.

Zweiatomige Alkohole, Glykole,  $C_nH_{2n}(OH)_2$ .

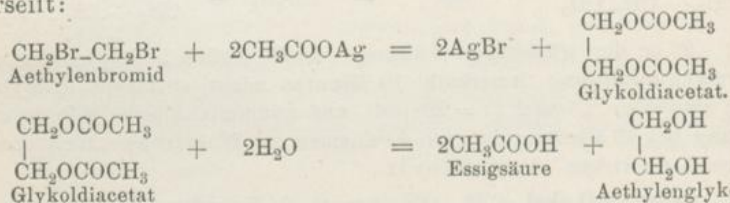
Die zweiatomigen Alkohole oder die Glykole enthalten zwei Hydroxylgruppen, welche an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen. Versucht man Glykole herzustellen, welche die beiden Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom enthalten, so erhält man unter Wasserabspaltung einen Aldehyd:



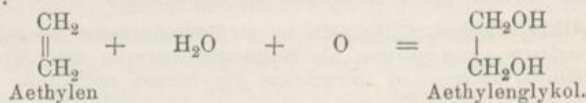
Daher ist auch ein Methylenglykol,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , nicht bekannt. Wohl aber kennt man Abkömmlinge der Aethylidenglykole, z. B. ihre Aether, die *Acetale*, wie *Methylal*,  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ , *Acetal*,  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Die Acetale entstehen durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Alkohol unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser.

Je nach der Stellung der Hydroxylgruppen zu einander unterscheidet man die Glykole in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - u. s. w. Glykole. Sind beide Hydroxyle als primäre Alkoholgruppen vorhanden, so ist das Glykol ein zweifach primäres, andernfalls ein primär-sekundäres, primär-tertiäres, zweifach sekundäres u. s. w.

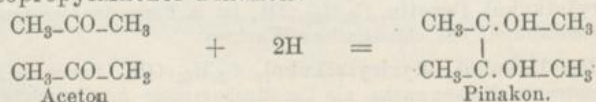
Die Glykole entstehen, analog den einwertigen Alkoholen, aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Ethane, indem man diese mit Silberacetat in die Essigester verwandelt und letztere verseift:



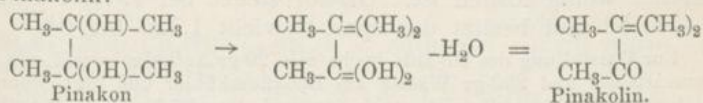
$\alpha$ -Glykole entstehen auch aus den Olefinen durch Einwirkung verdünnter Permanganatlösung oder von Wasserstoff-superoxyd:



Man erhält sie ferner durch Reduktion von Ketonen in wässriger Lösung mit Natriumamalgam oder in verdünnt schwefelsaurer Lösung durch den elektrischen Strom. Aceton liefert so neben Isopropylalkohol Pinakon:



Die so entstehenden Glykole heissen *Pinakone*, von *πίναξ* = Tafel, wegen ihrer Krystallisationsfähigkeit. Pinakon erleidet bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine intramolekulare Umlagerung zu Pinakolin:



Die Glykole sind farblose, syrupdicke, süß schmeckende Flüssigkeiten, deren Siedepunkte und spez. Gewichte höher liegen, als bei den einatomigen Alkoholen mit gleicher Kohlenstoffanzahl.

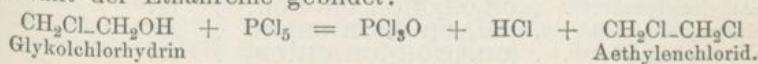
Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff liefern die Glykole

*Chlorhydrine*:

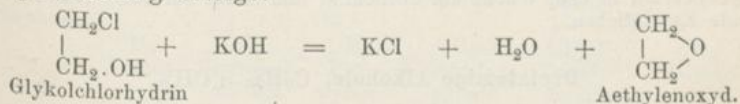


Analog entstehen durch Bromwasserstoff *Bromhydrine*.

Durch Phosphorpentachlorid wird auch das zweite Hydroxyl durch Chlor ersetzt und das entsprechende Dichlorsubstitutionsprodukt der Ethanreihe gebildet:



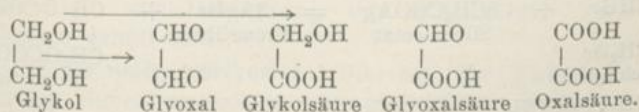
Von den einatomigen Alkoholen unterscheiden sich die Glykole durch die Neigung zur Anhydridbildung, welche unter Ringschliessung erfolgt:



Die Konstitution des Aethylenoxyds folgt aus seinem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid:



Bei der Oxydation verhalten sich die Glykole ähnlich, wie die einatomigen Alkohole, beispielsweise liefert dabei das Aethylen-glykol:



Durch Natrium lassen sich die Hydroxylwasserstoffatome des Glykols successive ersetzen, so dass Mononatriumglykol,  $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{OH}$ , bezüglich Dinatriumglykol,  $\text{CH}_2\text{ONa-CH}_2\text{ONa}$ , entstehen.



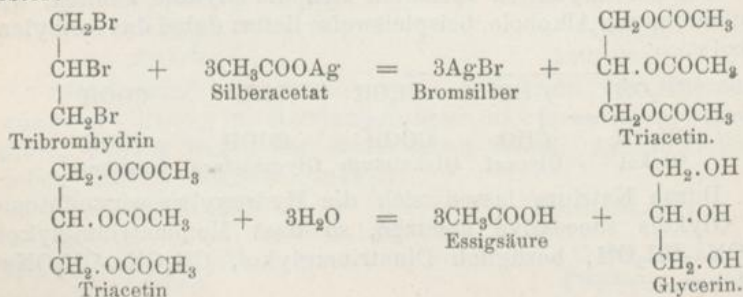
**Aethylenglykol**,  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , ist eine farblose, fast geruchlose, syrupdicke, süßlich und gleichzeitig alkoholisch schmeckende Flüssigkeit, welche in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis, in Aether wenig löslich ist. Glykol siedet bei  $197,5^\circ$ , schmilzt bei  $-11,5^\circ$  und besitzt das spez. Gewicht 1,125 bei  $0^\circ$ .

Zur Darstellung des Glykols kocht man 20 gr Aethylenbromid mit 15 gr Kaliumcarbonat und 250 gr Wasser am Rückflusskühler und fügt, wenn fast alles Aethylenbromid gelöst ist, noch neunmal die gleiche Portion Aethylenbromid und Kaliumcarbonat hinzu. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol und Aether von Bromkalium befreit, aus dem Filtrat Alkohol und Aether abdestilliert, der Rückstand aus dem Oelbad bis zur Trockne destilliert und das Destillat fraktioniert.

Homologe des Methylenglykols:		Siedepunkt:	Spez. Gew.:
Trimethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . . .	$216^\circ$	1,065 bei $0^\circ$
$\alpha$ -Propylenglykol . . .	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$188^\circ$	1,015 „ $0^\circ$
$\alpha$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$192^\circ$	
$\beta$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$207^\circ$	
$\beta$ - $\gamma$ -Butylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CHOH} \cdot \text{CHOHCH}_3$ . . .	$184^\circ$	
Tetramethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$202-203^\circ$	
Isobutylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$177^\circ$	
$\beta$ -Amylenglykol . . .	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH} \cdot \text{CHOHCH}_3$ . . .	$187^\circ$	
$\alpha$ -Isoamylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$206^\circ$	
$\beta$ -Isoamylenglykol . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$ . . .	$177^\circ$	
Pentamethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$260^\circ$	
Hexamethylenglykol . . .	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ . . .	$235-40^\circ$	
Coccerylglykol . . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}(\text{OH})_2$ , findet sich als Aether der Coccerinsäure, als <i>Coccerin</i> , in dem Wachs der Cochenille und bildet bei $101-104^\circ$ schmelzende Kryställchen.		

### Dreiatomige Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$ .

Die dreiatomigen Alkohole oder Glycerine leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab durch Ersatz von drei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch Hydroxyl. Man erhält dreiatomige Alkohole aus den Trihalogensubstitutionsprodukten der Ethane durch Behandeln mit Silberacetat und Verseifen der entstandenen Essigester:





Zusatz von Kalk — Kalkverseifung — oder Schwefelsäure — Schwefelsäureverseifung — mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Die dadurch abgeschiedenen Fettsäuren werden zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet, die glycerinhaltige wässrige Lösung aber durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure von Kalk befreit — bei der Schwefelsäureverseifung durch Zusatz von Kalk entsäuert — und nach Abtrennung vom Calciumsulfat konzentriert.

3. Bei der fermentativen Fettspaltung werden die Fette bei gelinder Wärme und bei Gegenwart von verdünnter Schwefel- oder Essigsäure der Einwirkung des fettspaltenden Enzyms gemahlener Ricinussamen oder anderer Samen überlassen. Nach erfolgter Einwirkung wird durch Zusatz von mehr Schwefelsäure die Trennung der Mischung bewerkstelligt. Die abgeschärften Fettsäuren dienen zur Seifenfabrikation, das saure Glycerinwasser wird in ähnlicher Weise, wie bei der Wasserdampfspaltung, auf Rohglycerin verarbeitet.

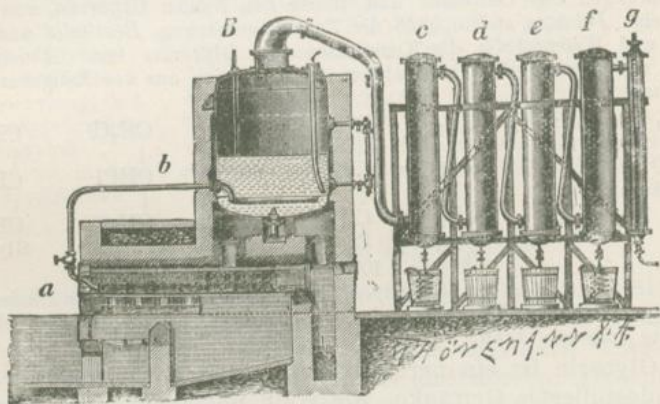


Fig. 14.

Das *Rohglycerin* ist je nach Herkunft und Konzentration eine mehr oder weniger dickflüssige, gelb bis braun gefärbte Lösung, die wechselnde Mengen anorganischer Salze, Fett, Fettsäuren usw. enthält. Aus dem Rohglycerin stellt man das raffinierte, destillierte oder krystallisierte Glycerin des Handels her.

1. **Raffiniertes Glycerin, Glycerinum depuratum**, wird erhalten, indem man die Hauptverunreinigungen durch geeignete Reagentien entfernt, z. B. Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, Calcium durch Oxalsäure usw. Dann wird das Glycerin durch Knochenkohle entfärbt und zum Schluss konzentriert.

**2. Destilliertes Glycerin, Glycerinum purum.** Das auf das spez. Gewicht 1,15 konzentrierte Rohglycerin wird mit Wasserdampf behandelt, bis die flüchtigen Fettsäuren entfernt sind, dann wird es in dem in Fig. 14 dargestellten Apparat mit auf 175—180° erhitzten Wasserdämpfen destilliert und fraktioniert abgekühlt. Dadurch erhält man in den ersten Kühlern konzentriertes, in den folgenden verdünnteres Glycerin.

**3. Krystallisiertes Glycerin.** Möglichst wasserfreies destilliertes Glycerin wird in Blechgefäßen bei Temperaturen unter 0° mit Glycerinkristallen geimpft und dann der Ruhe überlassen. Es bildet dann allmählich durchsichtige, bei +17° schmelzende Krystalle.

Reines wasserfreies Glycerin ist ein dicker, farbloser Syrup, der bei 15° das spez. Gewicht 1,262 besitzt. Es siedet nicht ganz unzersetzt bei 290°; dabei werden Acrolein und Polyglycerine gebildet. Bei 12 mm siedet es unzersetzt bei 170°. Mit überhitztem Wasserdampf ist es ebenfalls destillierbar. Von seinem süßen Geschmack hat es den Namen. Glycerin ist sehr hygroskopisch. Das officinelle Glycerin ist ein wasserhaltiges destilliertes Glycerin.

Spez. Gewichte wässriger Glycerinlösungen nach Lenz bei 12—14°.

Proz. Glycerin	Spez. Gewicht	Proz. Glycerin	Spez. Gewicht
100	1,269	50	1,132
98	1,263	48	1,126
96	1,258	46	1,121
94	1,253	44	1,115
92	1,248	42	1,110
90	1,242	40	1,104
88	1,237	38	1,099
86	1,232	36	1,093
84	1,226	34	1,088
82	1,221	32	1,082
80	1,215	30	1,077
78	1,210	28	1,071
76	1,204	26	1,066
74	1,199	24	1,060
72	1,194	22	1,055
70	1,189	20	1,049
68	1,183	18	1,044
66	1,176	16	1,039
64	1,170	14	1,034
62	1,164	12	1,029
60	1,158	10	1,024
58	1,153	8	1,019
56	1,148	6	1,014
54	1,143	4	1,009
52	1,137	2	1,005

**Glycerin, Glycerinum**, ist eine klare, farb- und geruchlose, süsse, neutral reagierende, syrupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Das spez. Gewicht beträgt 1,225—1,235, entsprechend einem Gehalt von 14—10% Wasser.

Man prüft es mit Bettendorffschem Reagens auf Arsen, nach dem Verdünnen mit 5 T. Wasser mit Schwefelwasserstoff auf Metalle (Blei), mit Baryumnitrat auf Schwefelsäure, mit Ammoniumoxalat auf Calciumsalze, mit Chlorcalcium auf Oxalsäure und mit Silbernitrat auf Chloride. Werden 5 cc Glycerin in offener Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, so sollen sie vollständig, bis auf einen dunklen Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet, verbrennen. Zucker hinterlässt eine glänzende, schwer verbrennliche Kohle. Wird eine Mischung aus 1 gr Glycerin und 1 cc Ammoniakflüssigkeit im Wasserbade auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so soll innerhalb 5 Minuten weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung in dieser Mischung erfolgen (Traubenzucker, Acrolein). Erwärmt man 1 cc Glycerin mit 1 cc Natronlauge, so färbt es sich bei Gegenwart von Traubenzucker braun, entwickelt bei Gegenwart von Ammonsalzen Ammoniak und riecht bei nur raffiniertem Glycerin eigentümlich leimartig. 1 cc Glycerin soll, mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, einen unangenehmen, ranzigen Geruch nicht geben (Buttersäure).

$\alpha$ -Chlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , das bei 18 mm bei 139° siedet, und  $\alpha$ -Bromhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ , welches unter 10 mm Druck bei 180° siedet, entstehen aus Glycerin und Halogenwasserstoff.

$\beta$ -Chlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Allylalkohol und unterchloriger Säure und siedet unter 18 mm Druck bei 146°.

$\alpha$ -Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ , bildet sich aus Glycerin und Halogenwasserstoff; es siedet bei 174°.

$\beta$ -Dichlorhydrin,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht aus Allylalkohol und Halogen und siedet bei 182—183°.

Epichlorhydrin,  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , entsteht aus den beiden Chlorhydrinen und Alkalihydroxyd, siedet bei 117° und besitzt das spez. Gewicht 1,203 bei 0°.

#### Vieratomige Alkohole, $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}(\text{OH})_4$ .

**Erythrit, Erythroglucin, Phycit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ , kommt im freiem Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris*, als *Erythrin*, Orsellinsäureerythritester in vielen Flechten und Algen, z. B. in *Roccellaarten*, vor. Er bildet farblose quadratische, süss schmeckende Krystalle, welche bei 126° schmelzen und bei 330° sieden.

Ein Pentaerythrit ist aus Formaldehyd und Acetaldehyd durch Kondensation mit Kalk erhalten. Ferner sind zwei *Hexylerythrite* durch Oxydation von Diallyl dargestellt.

**Fünfatomige Alkohole,  $C_nH_{2n-3}(OH)_5$ .**

Der einzige bekannte naturell vorkommende fünfwertige Alkohol ist der Adonit, die übrigen sind durch Reduktion der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten.

**Adonit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , schmilzt bei  $102^\circ$ . Er findet sich in *Adonis vernalis*. Künstlich entsteht er durch Reduktion von Ribose.

**l-Arabit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , entsteht durch Reduktion der l-Arabinose.

**Xylit**,  $C_5H_7(OH)_5$ , wird durch Reduktion von Xylose erhalten.

**Rhamnit**,  $CH_3 \cdot C_5H_6(OH)_5$ , schmilzt bei  $121^\circ$  und entsteht durch Reduktion von Rhamnose.

**Sechsatomige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite,  $C_nH_{2n-4}(OH)_6$ .**

Die sechsatomigen Alkohole stehen insofern in der nächsten Beziehung zu den als Hexosen bezeichneten Zuckerarten, als diese die zugehörigen Keton- bezüglich Aldehydalkohole derselben sind. Sie nähern sich diesen Zuckern auch in ihren Eigenschaften. Sie besitzen süßen Geschmack, reduzieren aber *Fehling'sche Lösung* nicht und werden auch nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcit kommen in der Natur vor und sind, nebst einigen anderen Hexiten, durch Reduktion der entsprechenden Glucosen erhalten. Die Formel dieser Hexite,

$CH_2OH \overset{\times}{-} (CHOH)_4 - CH_2OH$ , lässt mit ihren vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen 10 Isomere voraussehen.

**d-Mannit** findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, z. B. in den Wurzeln bez. Knollen von *Aconitum Napellus*, *Apium graveolens*, *Daucus Carotä*, *Triticum repens*, *Polypodium vulgare*, in der Wurzelrinde von *Punica granatum*, in den Kaffeebohnen, besonders aber in dem Saft der *Mannaesche*. Die *Manna canelata* enthält 40—60% Mannit. Behufs Darstellung des Mannits kocht man die Manna mit Alkohol aus, filtriert siedend heiss und krystallisiert die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle unter Anwendung von Tierkohle aus Alkohol um. Mannit krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in grossen Prismen. Er schmilzt bei  $166^\circ$ , schmeckt stark süss und seine Lösung ist optisch inaktiv oder schwach linksdrehend, wird aber auf Zusatz von Borax stark rechtsdrehend. Er entsteht bei der schleimigen Gärung des Rohrzuckers und wird künstlich erhalten durch Reduktion von d-Mannose sowie von Fruchtzucker oder d-Fruktose mit Natriumamalgam.

**l-Mannit** entsteht aus l-Mannose und Natriumamalgam, schmilzt bei  $163-164^\circ$  und dreht in boraxhaltiger Lösung links.

(d + l)-**Mannit** wird aus inaktiver Mannose erhalten, ist in boraxhaltiger Lösung inaktiv und schmilzt bei 168°. Er ist identisch mit dem aus  $\alpha$ -Acrose erhaltenen  $\alpha$ -*Acrit*;

d- und l-**Idit** sind farblose Syrupe, erhalten aus d- und l-Idose.

d-**Sorbit**  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  findet sich in den Vogelbeeren, den Früchten von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduktion der d-Gulose sowie neben Mannit bei der Reduktion der d-Fruktose.

l-**Sorbit** wird durch Reduktion der l-Gulose erhalten.

**Dulcit, Melampyrit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ , krystallisiert in monoklinen Prismen, die bei 188° schmelzen. Er kommt vor in *Melampyrum*-, *Scrophularia*-, *Rhinanthus*-, *Evonymus*-Arten und besonders in der *Dulcitmanna*. Künstlich entsteht er bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker und auf d-Galaktose.

d-**Talit** entsteht aus d-Talose. Auch [d+l]-**Talit** ist bekannt.

**Rhamnohexit**,  $\text{CH}_2(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$ , schmilzt bei 173° und ist aus Rhamnohexose dargestellt.

#### Sieben- und mehrwertige Alkohole.

**Perseit, d-Mannoheptit**,  $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$ , kommt in *Laurus persea* vor. Er kann, ebenso wie l- und [d+l]-**Mannoheptit**, aus der entsprechenden Mannoheptose durch Reduktion erhalten werden.

$\alpha$ -**Glucoheptit**, Schmelzpunkt 128°, ist aus  $\alpha$ -Glucoheptose;  $\alpha$ -Galaheptit, Schmelzpunkt 183°, aus  $\alpha$ -Galaheptose erhalten worden.

**Volemit**,  $\text{C}_7\text{H}_9(\text{OH})_7$ , findet sich in dem Hutzpilz *Lactarius volemus* und schmilzt bei 149—151°.

$\alpha$ -**Glucococit**,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH}$ , schmilzt bei 141° und ist aus  $\alpha$ -Glucococitose erhalten.

d-**Mannococit**, schmilzt bei 258°, entsteht aus Mannococitose und ist in Wasser schwer löslich.

**Glucononit**,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_9$ , aus Glucononose, schmilzt bei 194°.

### D. Merkaptane, Thioalkohole.

Ersetzt man in den Alkoholen den Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Schwefel, so gelangt man zu den Thioalkoholen oder Merkaptanen:

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$   
Aethylalkohol

$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$   
Aethylmerkaptan.

Merkaptane entstehen: 1. Durch Einwirkung der Halogenalkyle auf Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung:

