

hols ergibt sich aus seinen physikalischen Eigenschaften und aus der nur unbedeutend rötlichen Färbung, die er mit konzentrierter Schwefelsäure giebt. Ein Wassergehalt wird dadurch erkannt, dass Amylalkohol mit Petroläther oder Chloroform eine trübe Mischung giebt.

Der rohe Amylalkohol oder das Fuselöl des Handels enthält nicht nur Wasser, Weingeist und Essigsäure, sondern auch höhere Alkohole, wie Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol etc. Der Amylalkohol, welcher zum Teil den Fuselgeruch und Fuselgeschmack des Branntweins bedingt, ist ein dem Weingeist ähnliches Gift, nur circa 15 mal stärker in seiner Wirkung. Auf die Schleimhäute der Verdauungswege wirkt er irritierend und ruft entzündliche Zustände hervor. Er wird von den Schleimhäuten des Magens resorbiert und man findet ihn nach starken Dosen in Gehirn, Leber, Blut und Harn wieder. Er kann daraus durch Destillation aus dem Ölbade abgeschieden werden. Vergiftungen mit tödlichem Ausgange scheinen bei Menschen noch nicht beobachtet zu sein.

Der Nachweis des rohen Amylalkohols im Weingeist oder im Branntwein ist durch Geruch und Geschmack nicht schwierig und nur zum Nachweis sehr kleiner Mengen dampft man den Branntwein oder den mit etwas Wasser verdünnten Weingeist bei einer Wärme von circa 50° ab und vermischt den warmen Rückstand mit etwas Ätzkalilauge, um den Fuselgeruch deutlicher hervortreten zu lassen. Nach *Goebel* soll man circa 30,0 Gm. des Weingeistes mit 10 Tropfen Ätzkalilauge bis auf circa 5 Gm. eindampfen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure vermischen und durch den Geruch prüfen.

**Methylalkohol**, Holzgeist,  $C_2H_4O_2$  oder  $CH_4O$ , bildet eine in physikalischer Beziehung dem Weingeist (Äthylalkohol) ziemlich ähnliche Flüssigkeit von 0,800 spez. Gewicht. Geschmack und Geruch sind eigenartig. Der Kochpunkt liegt bei 66—67° C, weicht also bedeutend von dem des Weingeistes ab. Methylalkohol giebt kein Jodoform, Kaliumpermanganatlösung zersetzt er schnell. Der qualitative Nachweis dieses Alkohols, — dessen Anwendung zu medizinischen Zwecken in England bei hoher Geldstrafe verboten wurde und der daselbst auch ein üblicher Zusatz zum Weingeist für technische Zwecke ist und als solcher (*methylated spirit*) dann einen geringeren Eingangszoll zahlt, — kann Aufgabe des Chemikers werden, z. B. um eine Beimischung von Methylalkohol zu Weingeist zu erkennen; bei der Analyse künstlicher Rumsorten, Metylätherverbindungen, künstlicher Fruchtsenzen u. s. w.

Der nicht vollkommen reine Methylalkohol oder der sogenannte reine Holzgeist des Handels färbt sich beim Vermischen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure rot oder rotbraun, mit Ätzalkalilösung bis zum Aufkochen erhitzt, gelb bis braun. In allen Fällen ist die auf Holzgeist zu untersuchende Flüssigkeit mit gereinigter tierischer Kohle und wenig Natriumkarbonatlösung der Destillation aus dem Wasserbade zu unterwerfen, der zwischen 66—76° C übergelende Teil als vorwiegend

aus Methylalkohol bestehend anzusehen und damit die vorerwähnten und noch folgenden Reaktionen vorzunehmen. Nach Emerson J. Reynolds giebt man zu einem Teile des Destillats nur 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Mercurichloridlösung und dann Ätzkalilauge im Überschuss, schüttelt um und erwärmt gelinde. Bei Gegenwart von Methylalkohol wird sich das gefällte Mercurioxyd wieder auflösen. Diese Lösung wird dann geteilt und der eine Teil mit Essigsäure versetzt, wodurch bei Gegenwart von Methylalkohol ein flockiger, gelblichweisser Niederschlag entsteht; der andere Teil wird aufgeköcht, um den gleichen Niederschlag hervorzubringen. Reiner (!) Weingeist (Äthylalkohol) giebt diese Reaktionen nicht. John Tuck giebt ein ähnliches Verfahren an, empfiehlt aber an Stelle des Mercurichlorids das Jodid zu nehmen. Seine Probeflüssigkeit besteht aus 1,0 g Mercurijodid, 1,66 g Kaliumjodid, 30,0 g destilliertem Wasser und 30,0 g konzentrierter Ätzkalilauge. Behufs Prüfung setzt man zu 2—3 *ccm* des Destillats 8—9 Tropfen der Probeflüssigkeit und erhitzt zum Kochen. Bei Gegenwart von Methylalkohol entsteht weder ein Niederschlag, noch eine Trübung (das gegenwärtige Aceton verhindert die Fällung); während Weingeist einen reichlichen Niederschlag veranlassen würde. John T. Miller stützt seine Prüfungsmethode auf die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte bei der Einwirkung der Chromsäure. Während der Weingeist vorzugsweise Wasser, Aldehyd und Essigsäure und nur Spuren von Ameisensäure giebt, liefert der Methylalkohol hauptsächlich Ameisensäure. Behufs Prüfung eines Weingeistes auf einen Gehalt von Methylalkohol giebt man 2 *ccm* des fraglichen Weingeistes oder weingeistigen Destillats in eine Retorte von circa 60 *ccm* Kapazität, in welcher sich 2 g gepulvertes Kaliumbichromat, 15 *ccm* Wasser und 25 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure befinden. Ungefähr 15 Minuten nach geschehener Mischung destilliert man 15 *ccm* ab. Das Destillat macht man mit Natriumkarbonat alkalisch, dampft es bis auf 7 *ccm* ein, säuert es mit Essigsäure an, giebt dann einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Wird während zwei Minuten langen Kochens die Flüssigkeit trübe, undurchsichtig und braun und erscheint ferner das Reagierglas nach dem Ausspülen und Wiederanfüllen mit Wasser gebräunt, so ist Methylalkohol gegenwärtig gewesen. Wurde die Flüssigkeit während des Kochens etwas dunkler, ohne gerade undurchsichtig zu werden, so ist dies kein sicheres Zeichen für die Gegenwart des Methylalkohols.

Eine quantitative Bestimmung des Methylalkohols bietet viele Schwierigkeiten. Sie ist immer nur eine annähernde. Man verfährt in folgender Weise: In einer Retorte übergießt man 55 g krystallisierte Oxalsäure mit einem Gemisch aus 35 g konzentrierter Schwefelsäure und 25 g des in der Wasserbadwärme über gereinigter Tierkohle und etwas Natriumkarbonat erzeugten Destillats. Aus dem Ölbade bei 160—180° destilliert man nun nach zehnstündiger Digestion so lange, als etwas übergeht. Das Destillat ist ein Oxalsäureäther. Man schüttelt es

schnell zweimal mit einem 25fachen Volum kalten Wassers aus. Was sich nicht in Wasser löst, ist Oxalsäure-Äthyläther. Die abgesonderte wässrige Flüssigkeit, welche den Oxalsäure-Methyläther und nur Spuren des Oxalsäure-Äthyläthers enthält, wird mit Ätzkali im Überschuss versetzt, im gut verstopften Glase einen Tag digeriert, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Calciumacetat oder Calciumchlorid ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach gegläht und als kohlenaurer Kalk gewogen. Sein Gewicht mit 0,64 multipliziert ergibt annähernd das Gewicht des Methylalkohols, welches in jenen 25 *ccm* Flüssigkeit enthalten war.

Seit neuerer Zeit pflegt man den wahren Methylalkoholgehalt des käuflichen Holzgeistes nach der Jodmethylmenge zu berechnen, die ein bestimmtes Quantum desselben zu bilden im Stande ist. Ein dahin abzielendes Verfahren von Krämer und Grodzki besteht in folgendem: In ein kleines Kölbchen von 30 *ccm* Inhalt, welches mit einem rechtwinkelig angesetzten Kühlrohre versehen und in dessen Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist, bringt man 15 *g* Zweifach-Jodphosphor, lässt 5 *ccm* des zu untersuchenden Methylalkohols tropfenweise einfließen und fügt noch 5 *ccm* einer Lösung von 1 Teil Jod in 1 Teil Jodwasserstoffsäure von 1,7 spezifischem Gewicht zu. Der Apparat ist so zu stellen, dass die während des Erwärms in dem Kühlrohre verdichteten Dämpfe in das Kölbchen zurückfließen. Nach kurzem Digerieren (5 Minuten) am aufsteigenden Kühler wird letzterer geneigt und das gebildete Jodmethyl aus dem Wasserbade in ein 25 *ccm* fassendes, teilweise mit Wasser gefülltes, graduiertes Gefäß abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr mit wenig Wasser nachgespült, das Gefäß bis zur Marke mit Wasser gefüllt, das gebildete Jodmethyl damit geschüttelt und dann die Menge des letzteren bei 15° C abgelesen.

5 *ccm* absoluten, chemisch reinen Methylalkohols liefern in praxi 7,2 *ccm* Jodmethyl (der Theorie nach 7,8 *ccm*).

Um einen Gehalt von Aceton im Methylalkohol nachzuweisen, welcher schon bei einer Menge von 1 Proz. Aceton für die Teerfarbenindustrie unbrauchbar wird, verfährt man nach G. Krämer auf folgende Weise, die sich auf die Bildung von Jodoform aus Aceton gründet: In einem Kölbchen schüttelt man 10 *ccm* Natronlauge (80 *g* geschmolzenes Natronhydrat in 1000 *ccm* Wasser) mit 1 *ccm* des zu prüfenden Methylalkohols, fügt hierauf 5 *ccm* Jodlösung (254 *g* Jod, 500 *g* Jodkalium auf 1000 *ccm* Wasser) zu, schüttelt abermals tüchtig durch, und nimmt alsdann das ausgeschiedene Jodoform durch Schütteln mit 10 *ccm* alkoholfreiem Äther auf. Von der nach kurzer Zeit sich klar absetzenden Ätherschicht, die etwa 9,5 *ccm* beträgt, wird ein aliquoter Teil (5 *ccm*) mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und alsdann gewogen.

Da ein Molekül Aceton (58 Gewichts-Teile) 1 Molekül Jodoform (394 Gewichts-Teile) liefert, von dem  $\frac{9,5}{5}$  auf dem Uhrglase gewogen

wurden, so hat man die ermittelte Gewichtsmenge nur mit  $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$

= nahezu 0,28 zu multiplizieren, um das in 1 *ccm* des geprüften Methylalkohols vorhandene Aceton zu erhalten. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des geprüften Methylalkohols lässt sich dann durch eine einfache Rechnung auch der Prozentgehalt an Aceton ermitteln. — Angenommen, man habe in 1 *ccm* Methylalkohol von 0,80 spezifisches Gewicht 0,01 Aceton gefunden, so würde sich ein Prozentgehalt von 1,25 ergeben:  $0,80:100 = 0,01:x$ ;  $x = 1,25$ .

**Äther**, Äthyläther,  $C_4H_{10}O$  oder  $C_4H_9O$  (*Aether; Aether sulfuricus*) bildet eine klare und farblose, sehr dünne und bewegliche, völlig flüchtige, leicht entzündliche, neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, eigentümlich erfrischendem Geruche, vorübergehend brennendem Geschmacke und kühlendem, aber kaum bitter zu nennendem Nachgeschmacke. Das spezifische Gewicht des officinellen Äthers ist bei  $17,5^{\circ} C$  0,725, bei  $15^{\circ}$  0,728.

Der reine wasser- und weingeistfreie Äther hat bei  $17,5^{\circ} C$  ein spezifisches Gewicht von 0,7185, siedet bei  $35^{\circ} G$  und erzeugt bei seiner Verdunstung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei  $-100^{\circ}$  erstarrt er noch nicht, wasserhaltiger Äther dagegen schon bei  $-40^{\circ}$  zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei  $17,5^{\circ}$  lösen 10 Teile Wasser 1 Teil Äther und 35 Teile Äther 1 Teil Wasser auf. Enthält das Wasser in Äther unlösliche Salze, so löst es äusserst wenig Äther. Mit Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, fetten und flüchtigen Ölen ist reiner Äther in jedem Verhältnis mischbar. Der Äther ist höchst brennbar und der mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischte Ätherdampf verbrennt in geschlossenen Räumen unter Explosion. Er brennt mit leuchtender russender Flamme. Er giebt kein Jodoform. Er lässt sich mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!) klar und farblos mischen. Eine dabei eintretende Braunfärbung lässt auf Verunreinigungen schliessen.

Der Äther ist ein Lösungsmittel für die meisten Fette, Harze, Kautschuk, auch für Schwefel, Phosphor, Jod, Mercurichlorid, Ferrichlorid, Goldchlorid und viele der organischen Säuren. Beim Zutritt der Luft verwandelt er sich, wenn er wasserhaltig ist, sehr langsam in Essigsäure.

Im Handel kommt der officinelle Äther und ein Äther von 0,730 bis 0,740 spezifischem Gewicht vor. Letzterer ist weniger rein.

Prüfung des Äthers. Zeichen der Reinheit sind Farblosigkeit, neutrales Verhalten gegen Lackmuspapier und völlige Flüchtigkeit ohne Hinterlassung eines fremdartigen Geruches. Zur Erkennung dieser