$$\text{I.}\quad J_2 + \begin{matrix} K\,S-CS-OC_2H_5 \\ K\,S-CS-OC_2H_5 \end{matrix} = 2KJ + \begin{matrix} S-CS-OC_2H_5 \\ | \\ S-CS-OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Nach E. Rupp und L. Krauss[1]) wirkt Jod auf xanthogensaures Kalium auch im Sinne der folgenden Gleichung (II) ein:

$$\text{II.}\quad 2CS\begin{matrix} OC_2H_5 \\ SK \end{matrix} + H_2O + J_2 = CS\begin{matrix} SK \\ KS \end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2HJ + S.$$

Wie aus den beiden Gleichungen I und II ersichtlich ist, beanspruchen die beiden Reaktionen die gleiche Menge Jod, nämlich auf 2 Mol. Xanthogenat je 2 Atome Jod. Das Jodbindungsvermögen wird also durch diesen Doppelprozess in keiner Weise beeinflusst, so dass er sich zur quantitativen Ermittelung von Xanthogenaten verwerten lässt.

Nach den aufgestellten Gleichungen entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung, welche $^1/_{10}$ Grammatom Jod gelöst enthalten, $^1/_{10}$ CS_2 g = 7,6 g CS_2.

Schicksal des Alkohols im menschlichen Organismus.

Aethyl-alkohol.

Der Alkohol, C_2H_5OH, wird von den verschiedensten Applikationsstellen aus sehr rasch aufgenommen, besonders leicht vom nüchternen Magen. Von hier aus wird er reichlich resorbiert, während eine Resorption von nicht flüchtigen, wässerigen Flüssigkeiten vom Magen aus sonst so gut wie nicht erfolgt. Der resorbierte Alkohol gelangt ins Blut und verteilt sich an alle Organe (vergl. Chloralhydrat). Nach Versuchen an Hunden, Füllen und erwachsenen Pferden (vergl. Kobert, Intoxikationen) beträgt der Gehalt des Blutes an Alkohol bei tiefster Narkose 0,72 %; aber schon bei 0,12 % ist Benommenheit vorhanden. Die Ansicht der Toxikologen geht auseinander in der Frage, ob bei einer akuten Alkoholvergiftung die Verteilung des Alkohols im Körper eine gleichmässige sei, oder ob der Alkoholgehalt des Gehirns grösser sei als der anderer Organe. Die letztere Annahme findet durch die chemische Analyse der Organe eines an akuter Alkoholvergiftung gestorbenen Mannes eine Stütze. Die Leber dieses Mannes enthielt 0,21 %, das Gehirn 0,47 % und das Blut 0,33 % Alkohol. Diese Zahlen werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Gehirn den Alkohol bindet. Aber auch die roten Blutkörperchen binden den Alkohol gerade so wie andere Narkotika.

Die Unsicherheit, die früher über das weitere Schicksal des Alkohols im Organismus bestanden hat, ist jetzt durch eine Reihe eingehender Untersuchungen endgültig geklärt. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Haut gar nichts, durch die Niere höchstens 1—1,5 % und durch die Lunge 1,6—2 % des aufgenommenen Alkohols unverändert weggehen. Strassmann fand die Ausscheidung durch die Lunge etwas höher, zu 5—6 %, die durch die Niere zu 1,0—2,5 %. — Die ganze übrige Alkoholmenge wird im menschlichen Organismus verbrannt, also zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

B. Fischer fand in den Leichenteilen eines Mannes, der höchst wahrscheinlich infolge Genusses allzugrosser Mengen Branntwein gestorben war, die folgenden Mengen Alkohol:

In 2720 g Magen und Darminhalt	30,6 g	Alkohol
« 2070 g Herz, Lunge, Blut	10,9 g	«
« 1820 g Leber, Niere	7,8 g	«
« 1365 g Gehirn	4,8 g	«

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4157 (1902).

Nachweis des Aethylalkohols.

Der Aethylalkohol — Weingeist — geht mit Wasserdämpfen leicht über und findet sich daher in den ersten Anteilen des Destillats vor. Falls nicht sehr geringe Mengen vorliegen, gibt sich der Alkohol im Destillate durch seinen Geruch zu erkennen. — Mit dem Destillate führe man die folgenden Reaktionen aus:

Fig. 9.

Jodoformkristalle, erhalten aus 0,1 g Weingeist in 5 ccm einer Mischung von Wasser, Jod-Jodkalium und Kalilauge.

1. Die Liebensche Jodoformprobe[1]). Man erwärmt die auf Alkohol zu prüfende Flüssigkeit gelinde, auf etwa 40—50°, fügt einige ccm wässerige Jod-Jodkaliumlösung oder ein Kryställchen Jod sowie soviel Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit noch deutlich gelb bis schwach bräunlich gefärbt erscheint; bei Vorhandensein von Alkohol scheidet sich sofort oder während des Erkaltens ein gelblichweisser oder zitronengelber Niederschlag von Jodoform aus. Bei Spuren von Alkohol erfolgt die Ausscheidung des Jodoforms erst bei längerem Stehen. Besonders das sich langsam ausscheidende Jodoform krystallisiert schön in sechsseitigen Täfelchen und sechsstrahligen Sternen (vergl. Abbild. 9).

Bemerkungen. Die Liebensche Jodoformprobe ist zwar sehr empfindlich, aber für Aethylalkohol nicht charakteristisch, denn auch andere primäre Alkohole, ausgenommen der Methylalkohol, sowie manche sekundären Alkohole, ferner Aldehyde, Ketone, Essigäther, Acetessigester, Milchsäure u. a. geben mit Jod und Kalilauge ebenfalls Jodoform. Die Jodoformreaktion findet vielleicht in der folgenden Weise ihre richtige Erklärung: Das nach Gleichung α aus Jod und Kalilauge entstehende unterjodigsaure Kalium (JOK) oxydiert den Alkohol zu Acetaldehyd (β) und wirkt auf diesen nach γ jodierend. Der so gebildete Trijodacetaldehyd wird schliesslich durch die überschüssige Alkalilauge nach δ gespalten:

α. $\begin{matrix} K \\ J \end{matrix}\Big|OH + H\Big|\begin{matrix} OK \\ J \end{matrix} = KJ + H_2O + JOK.$

β. $CH_3-C\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + (OJK) = CH_3 . C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + H_2O + KJ.$

γ. $\begin{matrix} H_3 \\ 3(KO \end{matrix}\Big|C-C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} = 3KOH + CJ_3 . C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$

δ. $CJ_3-C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} = CHJ_3 + H-C\begin{matrix} O \\ OK. \end{matrix}$
$(H-OK)$

2. Die Berthelotsche Probe. Schüttelt man eine weingeisthaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und etwa 5 ccm Natronlauge (10 %ig) bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs vom Benzoylchlorid tüchtig durch, so tritt der aromatische Geruch des Benzoësäureäthylesters auf:

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie, Supplementbd. 7, 218.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_2H_5 \quad O \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ OH \end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + KCl + H_2O.$$

10 ccm eines 0,5%igen Alkohols lassen noch deutlich den Estergeruch erkennen.

3. Die Chromsäureprobe. Erwärmt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und 1 bis 2 Tröpfchen einer sehr stark verdünnten Kaliumchromatlösung, so geht die ursprünglich gelbrote Farbe des Gemischs in Grün über und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. Diese Probe ist nicht eindeutig, da ausser Weingeist viele andere organische Substanzen, welche flüchtig und oxydierbar sind, die Chromsäure reduzieren.

Erklärung der Reaktion.

α. $\begin{matrix} CrO_4 \\ H_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} K_2 \\ SO_4 \end{matrix} = SO_4K_2 + CrO_4H_2 (= CrO_3 + OH_2).$

β. $\begin{matrix} Cr \\ (Cr \\ 3SO_4 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} O_3 \\ \\ H_2 \end{matrix}\Big| O_3) \longrightarrow \quad = (SO_4)_3Cr_2 + 6OH_2 + 3CH_3 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$

$3CH_3 . C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Acetaldehyd

4. Essigätherprobe. Erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen weingeisthaltiger Flüssigkeit und konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur festen Natriumacetats, so macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar:

α. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_4H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} = (C_2H_5)SO_4H$ [1]) $+ H_2O.$

β. $\begin{matrix} CH_3 . COO \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Na \\ SO_4H \end{matrix} = CH_3 . COOC_2H_5 + SO_4NaH.$

5. Vitalische Reaktion. Einige ccm des fraglichen Destillats lässt man in einem Schälchen mit einem Stückchen festem Aetzkali und 3 Tröpfchen Schwefelkohlenstoff gut gemischt kalt stehen. Ist der überschüssige Schwefelkohlenstoff grösstenteils verdunstet, so fügt man einen Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1 : 10) hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an. War das Destillat alkoholhaltig, so tritt jetzt eine Rotfärbung des Gemischs auf. Bei dieser Probe wird zuerst xanthogensaures Kalium, $SC(OC_2H_5)(SK)$, gebildet, das dann mit dem Ammoniummolybdat die Rotfärbung gibt. 5%iger Alkohol gibt die Probe noch recht schön. — Acetaldehyd und Aceton geben eine ähnliche Färbung.

Aceton.

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, findet sich als physiologischer Bestandteil, manchmal freilich nur in minimalen Spuren im Harn des gesunden Menschen vor. In vermehrter Menge, als pathologischer Bestandteil, hat man Aceton im menschlichen Harn bei verschiedenen Krankheiten aufgefunden, besonders beim Diabetes mellitus (Diabetische Acetonurie), bei anhaltendem hohem Fieber, bei Digestionsstörungen, bei schweren Formen von Karzinom (karzinomatöse Acetonurie)

---

[1]) Konstitutionsformel der Aethylschwefelsäure: $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle S\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$.