

# Über die Bestimmung kleiner Mengen von Äthylalkohol.

Von

**M. J. Stritar.**

---

(Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

(Der Redaktion zugegangen am 25. Oktober 1906.)

---

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes reiner wässeriger Lösungen hat dank der Genauigkeit der hier zur Verfügung stehenden physikalischen Methoden (Bestimmung der Dichte, des Gefrier- und Siedepunktes usw.) niemals als schwierige Aufgabe gegolten, soferne es sich nicht um gar zu kleine Mengen handelte. Ein Verfahren, das auch in diesem Falle, oder gar bei gleichzeitiger Anwesenheit schwierig entfernbare Fremdstoffe organischer Natur, wie sie z. B. in Sekreten, Blut und dergleichen vorkommen, befriedigende Resultate geliefert hätte, gab es bis jetzt nicht. Die meisten in dieser Richtung gemachten Vorschläge beruhen auf der Oxydation des Alkohols durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, einer Eigenschaft, die bekanntlich nicht wenigen anderen Stoffen gleichfalls zukommt, abgesehen davon, daß der Verlauf der Reaktion und damit auch die zahlenmäßigen Beziehungen von den Versuchsbedingungen in hohem Maße abhängig sind.

Das von Nicloux<sup>(1)</sup> herstammende, unter anderem auch zur Bestimmung des Alkohols in der Milch empfohlene, zur Zeit vielleicht beste Oxydationsverfahren ist unlängst von Landsberg<sup>(2)</sup> einer eingehenden Kritik unterzogen worden; der daraufhin vom Autor<sup>(3)</sup> selbst zugestandene maximale Fehler von 5% darf wohl mit Recht als unbefriedigend hoch bezeichnet werden.

Im folgenden soll über ein auf anderem Prinzipie beruhendes, bereits mehrfach erprobtes Verfahren berichtet werden, das den Fehler auf 0,5 bis höchstens 1% herabzudrücken gestattet, wenn mindestens 0,05 g Alkohol vorhanden sind.

Gelegentlich einer an anderer Stelle zum Abdruck gelangenden Untersuchung konnte der Äthoxylgehalt eines Fettsäureesters nach Zeisels Alkoxybestimmungsmethode<sup>(4)</sup> nicht festgestellt werden; die erhaltenen Zahlen blieben hinter den von der Theorie geforderten um ein Beträchtliches zurück. Es wurde daher versucht, den Ester durch Alkali zu verseifen, den gebildeten Alkohol quantitativ abzudestillieren und seine Menge im Destillat zu ermitteln. Hierzu diente das auf die Bestimmung des Methylalkohols<sup>(5)</sup> bereits mit gutem Erfolge angewendete Jodidverfahren<sup>(6)</sup>, nachdem folgender Versuch ein günstiges Ergebnis geliefert hatte.

13,568 g wasserfreier Bernsteinsäurediäthylester (Kahlbaum), dessen Gehalt an Äthoxyl ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) sich zu 51,78% berechnete und nach Zeisel (l. c.) zu: I. 51,5, II. 51,6% gefunden worden war, wurden in einem kleinen Destillationsapparate ohne Korkverbindungen mit 200 ccm Wasser und 27 g krystallisiertem Baryumhydroxyd nebst einigen Siedesteinchen — erbsengroße Stückchen porösen Tones, die ein vorzügliches Mittel gegen Siedeverzug abgeben — längere Zeit unter Rückfluß erhitzt, bis keine Estertröpfchen mehr wahrnehmbar waren; dann wurden  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit in einen 500 ccm-Meßkolben abdestilliert, zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

5 ccm der Lösung<sup>1)</sup> ergaben, dem Jodidverfahren unterzogen, bei  $1\frac{1}{4}$  stündiger Kochdauer: I. 0,3647, II. 0,3645 g AgJ, entsprechend in beiden Fällen 0,0715 g Äthylalkohol; gegenüber der wirklich vorhandenen Menge von 0,0718 g beträgt der Verlust absolut 0,0003 g, der prozentuelle Fehler demnach 0,4%.

Auf die eben beschriebene Weise kann somit der Methoxyl- oder Äthoxylgehalt einer beliebigen, nicht oder nur schwer flüchtigen Verbindung ermittelt werden, die durch Lauge vollständig verseifbar ist, und es wird diese Arbeitsweise empfehlenswert sein, wenn das Zeiselsche Verfahren aus irgend einem Grunde ungenaue Resultate liefert, wie in dem eingangs erwähnten Falle, oder von vornherein unzulässig erscheint, wie bei schwefelhaltigen Substanzen z. B. (Sulfonsäureestern) statt Kauflers<sup>(7)</sup> Methode, oder dann, wenn man das Verseifungsprodukt zu gewinnen beabsichtigt.

---

<sup>1)</sup> Die Lösung enthielt Spuren unveränderten Esters, da dieser mit Wasserdämpfen flüchtig und infolge dessen im offenen Apparate nicht leicht quantitativ verseifbar ist; das Resultat leidet darunter natürlich nicht.

Sie wird ferner, und hiervon soll hier ausschließlich die Rede sein, zur Ermittlung des Alkoholgehaltes wässriger Lösungen dienen können, die entsprechend konzentriert und von gewissen störenden Fremdstoffen frei sind.<sup>1)</sup>

Die beste Konzentration der Lösung ist ungefähr  $1—1\frac{1}{2}\%$ ; wesentlich stärker soll sie nicht sein, weil dann die vorgeschriebenen Quantitäten Jodwasserstoffsäure und Silbernitratlösung nicht ausreichen könnten, aber auch nicht viel schwächer. Da nämlich bei genügendem Überschusse von HJ die Umwandlung des Äthylalkohols in Äthyljodid und dessen Überführung in  $\text{AgJ} \cdot 2\text{AgNO}_3$  (<sup>8</sup>) beziehentlich AgJ streng quantitativ verläuft, somit bei dichtem Schluß des Apparates nur Messungs- und Wägefehler in Betracht kommen, ist die erreichte relative Genauigkeit (Fehler geteilt durch die vorhandene Menge) dem Jodsilbergewicht näherungsweise proportional.

Das Verhalten verdünnter wässriger Lösungen von Äthylalkohol beim Destillieren ist bereits von Nicloux und Bauduer (<sup>9</sup>) studiert worden, wobei sich folgendes ergab: Um einen bestimmten Anteil, sagen wir 99%, des vorhandenen Alkohols ins Destillat überzutreiben, braucht man um so weniger abzu-destillieren, je geringer der Alkoholgehalt der Lösung ist; bei Konzentrationen von 1:500 (0,2%) bis 1:1000 (0,1%) muß z. B. die Hälfte abdestilliert werden, damit praktisch der gesamte Alkohol sich im Destillate vorfindet, bei größerer Verdünnung (1:3000, d. i. 0,03%) genügt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{10}$ .

Bei der etwa zehnmal größeren Genauigkeit der hier vorgeschlagenen Bestimmungsmethode gegenüber der von den genannten Autoren angewandten Nicloux'schen erschien es ratsam, ihre Versuche wenigstens teilweise nachzuprüfen.

---

<sup>1)</sup> Nachträglich sei hier einer Methode gedacht, die erst nach Fertigstellung dieser Mitteilung anlässlich einer neuerlichen Revision der Literatur zu meiner Kenntnis gelangte. Prunier (Journ. pharm., Bd. XXIX, S. 407; Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XXXV, S. 218, 1896) bedient sich gleichfalls eines allerdings etwas verwickelten «Jodidverfahrens». Er führt den Alkohol mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure ins Jodid über, zieht dieses mit Chloroform aus (oder destilliert) und schüttelt das so isolierte Jodid mit Silberoxyd enthaltendem Silbernitrat.

1. 25 ccm «Stammlösung», durch vollständiges Verseifen von Äthylsuccinat und Destillation hergestellt, von der 5 ccm bei einstündiger Kochdauer I. 0,2758, II. 0,2751 g AgJ, entsprechend I. 0,0541, II. 0,0540 g Äthylalkohol geliefert hatten, wurden mit 25 ccm Wasser vermischt und in dem erwähnten Destillierapparate in einem 200 ccm fassenden Kölbchen erhitzt, bis 20 ccm in dem vorgelegten 25 ccm-Meßkolben übergegangen waren,<sup>1)</sup> und dieser schließlich bis zur Marke aufgefüllt.

5 ccm der Lösung lieferten I. 0,2753, II. 0,2745 g AgJ, entsprechend I. 0,0540, II. 0,0538 g Alkohol.

2. 25 ccm Stammlösung wurden in demselben Apparate mit 75 ccm Wasser vermischt, davon 20 ccm abdestilliert und wie in 1. weiter behandelt.

5 ccm des Destillates lieferten 0,2660 g AgJ, entsprechend 0,0522 g Alkohol; es war demnach ein Verlust von 0,0018 g, rund 3,5% der vorhandenen Menge zu verzeichnen.

Bei Konzentrationen über 1% müssen also mindestens  $\frac{2}{5}$  abdestilliert werden, um den gesamten Alkohol ins Destillat überzuführen.

Da größere Destillierapparate mit durch Schliffen verbundenen Teilen infolge ihrer Zerbrechlichkeit im Gebrauche kostspielig sind und daher in den meisten Laboratorien nicht zur Verfügung stehen dürften, war noch zu versuchen, ob sich größere Mengen verdünnter Lösungen nicht auch in den gebräuchlichen Apparaten bei normaler Sorgfalt verlustlos destillieren lassen.

Zu diesem Zwecke wurden 3. 25 ccm Stammlösung in einem 1 $\frac{1}{2}$  l haltenden Kolben auf 1 l verdünnt (die Konzentration der Lösung betrug demnach rund 0,04%), dieser mit einem ausgesuchten, besonders sorgfältig gebohrten Korkstopfen an einen Kühler angesteckt, der ebenso mit einem Vorstoß verbunden war, und 400 ccm in einen 1 l fassenden Kolben abdestilliert. Die Vorlage wurde dann unter Verwendung desselben, also bereits einmal gebrauchten Korkes an den Kühler angeschlossen und daraus 160 ccm in den größeren, 300 ccm fassenden Kolben des mehrfach erwähnten Apparates abdestilliert, daraus genau wie in 1. 70 ccm in den kleineren, 200 ccm fassenden, endlich aus diesem 40 ccm in einen 50 ccm-Meßkolben.

5 ccm des letzten Destillates lieferten nach dem Auffüllen und Mischen I. 0,1375, II. 0,1370 g AgJ, entsprechend I. 0,02695, II. 0,0269 g Alkohol (berechnet 0,0270 g); merklicher Verlust war daher nicht zu konstatieren.

---

<sup>1)</sup> Das Kühlrohr wurde stets mit wenig Wasser nachgespült.

4. Versuch 3 wurde nunmehr mit gewöhnlichen guten, aber weniger sorgfältig gebohrten Korkstopfen wiederholt.

5 ccm des letzten, wiederum auf 50 ccm aufgefüllten Destillates lieferten I. 0,1367, II. 0,1362 g AgJ, entsprechend I. 0,0268, II. 0,0267 g Alkohol; der hier eingetretene Verlust (0,0002 bis 0,0003 g in 5 ccm, insgesamt daher 0,002 bis 0,003 g Alkohol) beträgt zwar schon nahe an 1% relativ, kann aber wegen seiner geringen absoluten Menge eben noch vernachlässigt werden.

Es genügt somit bei allen Konzentrationen, bei denen eine Anreicherung überhaupt in Frage kommen kann, jeweils  $\frac{2}{5}$  der Flüssigkeit in einem gut schließenden Apparate abzu-destillieren und dieses Verfahren wenn möglich solange fortzusetzen, bis der Gehalt auf 1—1½% gestiegen ist.

Unter den angegebenen Bedingungen würde sich, wenn wir annehmen, daß schließlich der gesamte vorhandene Alkohol auf 25 ccm konzentriert wurde (erheblich weiter einzuengen, erscheint aus naheliegenden Gründen nicht immer statthaft), die Menge von 0,25 g Alkohol mit einem Fehler von 0,5%<sub>0</sub>, der bei weniger sorgfältigem Arbeiten bis zu 1%<sub>0</sub> anwachsen kann, bestimmen lassen, selbst dann, wenn die anfängliche Konzentration 0,05%<sub>0</sub> nicht erreicht. Bei 0,025 g Alkohol wäre schon ein Fehler von 5%<sub>0</sub> nicht auszuschließen, während bei noch geringeren Mengen allenfalls von einem «Nachweis» oder einer Ermittlung der Größenordnung der vorhandenen Menge, nicht aber von einer eigentlichen «Bestimmung» gesprochen werden könnte.

Bei 0,05 g läßt sich indessen eine Genauigkeit von mindestens 1%<sub>0</sub> erreichen, wenn man in folgender Weise vorgeht. Statt das letzte Destillat im Meßkolben auf 25 ccm aufzufüllen, fängt man es in einem Miniaturdestillierapparat auf und destilliert aus diesem 8—10 ccm direkt in das Siedekölbchen des Jodidapparates, das dann 75 ccm Inhalt haben und mit entsprechend mehr Jodwasserstoffsäure beschickt werden muß.

Was endlich die zweite Bedingung der Anwendbarkeit des neuen Verfahrens betrifft, so ist zunächst unstreitig der Kreis derjenigen Stoffe, deren Gegenwart sich durch Störungen bemerkbar machen könnte, unvergleichlich enger gezogen als bei irgend einer der bekannten Oxydationsmethoden.

Als solche kommen a) Jodsilber liefernde, b) durch ihre Anwesenheit die Genauigkeit der Resultate beeinträchtigende Substanzen in Betracht, soweit sie an sich oder mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind und daher durch Destillation nicht entfernt werden können.

Unter den ersten Begriff fallen homologe Alkohole sowie sämtliche flüchtigen Äther und Ester, unter den zweiten Schwefelverbindungen.

Was die homologen Alkohole (auch Methylalkohol inbegriffen) anbelangt, so muß allerdings zugestanden werden, daß es derzeit nicht möglich ist, diese neben Äthylalkohol in verlässlicher Weise zu bestimmen, das vorgeschlagene Verfahren also, wie auch alle anderen bekannten Oxydationsmethoden, in solchen Fällen seine Anwendbarkeit verliert; ein Gleiches gilt natürlich von allen Äthern. Ester würden, wenn vorhanden, als Äthylalkohol mitberechnet werden, doch läßt sich ihr Einfluß auf das Resultat durch Bestimmung der Esterzahl in einem Teile der dem Jodidverfahren zugeführten Flüssigkeit leicht ausschalten.

Formaldehyd liefert geringe Mengen Jodsilber, wird aber durch Destillation in stark ammoniakalischer Lösung, wobei er als Hexamethylentetramin praktisch vollständig im Rückstande bleibt, entfernt. Acetaldehyd ist unschädlich.<sup>(10)</sup>

Schwefelverbindungen verursachen nach den bisherigen Erfahrungen infolge der Bildung von Mercaptan im allgemeinen merkliche Fehler durch Verlust von Jodsilber; auch dann, wenn für die Absorption des dem Jodalkyldampfe beigemengten Schwefelwasserstoffgases Sorge getragen wird, können richtige Zahlen nicht erwartet werden. Merkwürdigerweise macht sich dieser Umstand sowohl bei Glycerin (Herrmann,<sup>(11)</sup> Zeisel und Fanto<sup>(12)</sup>) als auch bei Äthylalkohol (Z. u. F.) lange nicht in diesem Maße geltend, was für die Verwendbarkeit der Methode, z. B. im Laufe physiologisch-chemischer Untersuchungen, entschieden von Vorteil ist, sobald der Schwefelgehalt innerhalb gewisser Grenzen bleibt — und dies dürfte wohl stets erreichbar sein; als Waschflüssigkeit müßte dann selbstverständlich Natriumarsenit oder der von mir seinerzeit

empfohlene Natriumbrechweinstein,<sup>1)</sup> beides in ziemlich konzentrierter wässriger Lösung, angewendet werden.

Das Jodidverfahren selbst ist von Zeisel und Fanto<sup>(6)</sup> und mir<sup>(13)</sup> in allen Einzelheiten genau beschrieben worden, weshalb hier der Hinweis auf diese Abhandlungen genügen wird; die dem gewogenen Jodsilber entsprechende Menge Alkohol erfährt man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,1960 (Logarithmus : 0,29235—1).

Im übrigen gestaltet sich die Ausführung des Verfahrens weit einfacher, als es auf den ersten Blick scheinen möchte.

### Literatur.

1. Nicloux, M., Dosage de l'alcool éthylique, Comptes rendus de la Soc. de Biol. [10], Bd. III, S. 841, 1896. — Comptes rendus de l'Académie des sciences, Bd. CXXIII, S. 1071, 1896. — Zeitschrift für analyt. Chem., Bd. XXXVIII, S. 257, 1899. — Vergl. auch Comptes rendus, Bd. CXXX, S. 855, 1900. (Chemisches Zentralblatt, 1900, 1., S. 1035) und Nicloux' Kontroverse mit Pozzi-Escot, Ann. chim. anal. appl., Bd. VII, S. 11; Bd. IX, S. 126, 214, 259. (Chemisches Zentralblatt, 1902, 1., S. 545; 1904, 1., S. 1456; 2., S. 479 u. 733.)

2. Landsberg, G., Über den Alkoholgehalt tierischer Organe, Diese Zeitschrift, Bd. XLI, S. 505, 1904.

3. Nicloux, M., Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn Landsberg: «Über den Alkoholgehalt tierischer Organe, Diese Zeitschrift, Bd. XLIII, S. 476, 1905.

4. Zeisel, S., Über ein Verfahren zum quantitativen Nachweis von Methoxyl, Monatshefte für Chemie, Bd. VI, S. 989, 1885.

5. Stritar, M. J., und Zeidler, H., Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation, Zeitschrift f. analyt. Chemie, Bd. XLIII, S. 387, 1904.

6. Zeisel, S., und Fanto, R., Über ein neues Verfahren zur Bestimmung des Glycerins, Zeitschrift f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich, Bd. V, S. 729, 1902. — Bestimmung des Rohglycerins im Weine mittels der «Jodidmethode», Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. XLII, S. 549, 1903.

7. Kaufler, F., Zur Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen, Monatshefte für Chemie, Bd. XXII, S. 1105, 1901.

8. Fanto, R., Über Silberjodidnitrat und Silberjodid, Monatshefte für Chemie, Bd. XXIV, S. 477, 1903.

---

<sup>1)</sup> Darstellung ganz analog jener der Kaliumverbindung.

9. Nicloux, M., und Baudner, L., Bull. soc. chim., Paris [3], Bd. XVII, S. 424. — The Analyst, Bd. XXII, S. 246. — Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, S. 258, 1899. (Chemisches Zentralblatt, 1897, 1., S. 1012).

10. Stritar, M. J., Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XLIII, S. 401, 1904.

11. Herrmann, A., Über die Bestimmung des Glycerins im Harn, Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol., Bd. V, S. 422, 1904 (Chemisches Zentralblatt, 1904, 2., S. 265).

12. Noch nicht publiziert.

13. Stritar, M. J., Zur Methoxyl- und Glycerinbestimmung, Zeitschrift f. analyt. Chem., Bd. XLII, S. 579, 1903.

