

## Bestimmung von kleinen Mengen Alkohol- und Ätherdampf nebeneinander.

Von Dr.-Ing. E. v. SOMOGYI.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.

(Eingeg. 16. Nov. 1925.)

In den wissenschaftlichen und Fabrikslaboratorien ergibt sich oft die Notwendigkeit, kleine Mengen von Alkohol- und Ätherdämpfen nebeneinander zu bestimmen. Manchmal ist die Rückgewinnung dieser Dämpfe sogar eine wesentliche Frage der Ökonomie.

Der Gedankengang dieser Analyse ist nicht neu, er bildet den Grund mancher Methoden<sup>1)</sup>, die exakte Durchführung jedoch fehlte — nach meiner Kenntnis — bis jetzt. Die Tatsache, daß bei der Oxydation von Alkohol und Äther die Reaktionsgeschwindigkeiten wesentlich verschieden sind, wurde auch bisher zur Bestimmung ausgenützt.

Der neue Vorgang gestaltet sich folgendermaßen: Die Apparatur ist, mit Ausnahme einiger wesentlicher Änderungen, schon von A. Baudrexel<sup>2)</sup> beschrieben worden. In den auf untenstehender Figur abgebildeten Absorptionsröhren werden in Nr. I die Alkohol- in Nr. II die Ätherdämpfe absorbiert und letztere gleichzeitig durch Bichromat oxydiert. Aus dem verbrauchten Bichromat läßt sich die Äthermenge der Dämpfe berechnen. Die Röhren waren 70 cm lang, mit 2,5 cm Durchmesser und wie in der Abbildung geformt.

Rohr Nr. I war mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure, genau 3 Raumteile Wasser: 1 Raumteil konz.  $H_2SO_4$  (spez. Gew. 1,835) beschickt. Während nun die Alkoholdämpfe durch diese Schwefelsäure absorbiert wurden, konnten die Ätherdämpfe mittels eines Luftstromes in das Rohr Nr. II getrieben werden. Da befinden sich 100 ccm einer Mischung von  $\frac{1}{10}$ n  $K_2Cr_2O_7$  und konz.  $H_2SO_4$  (spez. Gew. 1,835) genau 1:1. Die Ätherdämpfe werden durch dieses Gemisch sofort oxydiert.

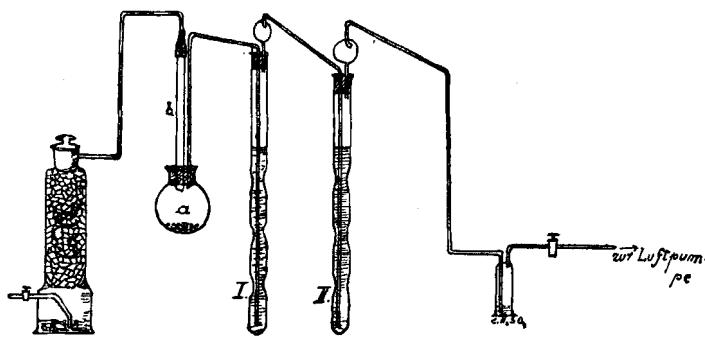


Fig. 1.

Die Oxydation des in Rohr I absorbierten Alkohols kann nach Vollendung der Oxydation des Äthers vorgenommen werden, indem man z. B. 25 ccm des Inhalts von Rohr I in einem Normalkolben von 100 ccm Inhalt mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ n  $K_2Cr_2O_7$  versetzt und mit einer mäßig verdünnten Schwefelsäure (1:1) die Lösung bis zur Marke füllt. Durch die bei dem Vermischen eintretende Erwärmung wird die Oxydation beschleunigt. Die jodometrische Bestimmung kann, falls nicht mehr erwärmt oder erhitzt wird, nach sechs Stunden vorgenommen werden<sup>3)</sup>. Es ist ferner gelungen, diese lästige lange Zeit zu verkürzen. Wird nämlich vor der jodometrischen Bestimmung das Gemisch auf dem Wasserbade im geschlossenen Gefäß auf 60° zwei Stunden lang gewärmt, so kann nach der Abkühlung sogleich die jodometrische Bestimmung vorgenommen werden. Wahrscheinlich ist sogar diese Zeit verkürzbar, aber nicht, wie diesbezügliche, hier nicht näher beschriebene Versuche zeigten, bei den angewandten Konzentrationen. Das Studium der entsprechenden

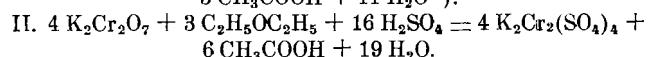
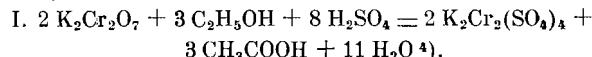
<sup>1)</sup> Szabolcenyi, Z. analyt. Ch. 54, 409 [1915].

<sup>2)</sup> Wochenschrift f. Brauerei 28, 21 [1911].

<sup>3)</sup> Treadwell, Analyt. Ch. 1923, 554, oder J. prakt. Ch. 103, 351 [1868].

Reaktionsgeschwindigkeiten, die ich nun verfolge, sollen diesem zeitkürzenden Streben entsprechen.

Die Oxydation des Alkohols und Äthers vollzieht sich wie folgt:



1 ccm  $\frac{1}{10}$ n  $K_2Cr_2O_7$  entsprechen 0,001126 g Alkohol

1 ccm  $\frac{1}{10}$ n  $K_2Cr_2O_7$  entsprechen 0,0009256 g Äther.

Zu den Versuchen wurde ein Alkohol von 99,35 Gew.-% und Äther von 100% benutzt<sup>5)</sup>. Alkohol und Äther ließ ich in dem kleinen Gefäß (Fig. 2) durch Rohr b in den Kolben a



Fig. 2.

fallen, wobei die abgeschmolzene Spitze des Gefäßes zerbrach. Der Kolben wurde sodann geschlossen und mit einem siedenden Wasserbad umgeben und dadurch Alkohol und Äther verdampft.

Die Versuche wurden erst mit Alkohol dann mit Äther und zuletzt mit dem Gemisch beider durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die mit Alkohol gewonnenen Ergebnisse an:

Tabelle 1.

	Abgewogen	Verbraucht	$1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n $K_2Cr_2O_7$ entspricht g Alkohol	Gefunden Alkohol in g
	99,35% Alk. in g	$\frac{1}{10}$ n $K_2Cr_2O_7$ in cm <sup>3</sup>		
1.	0,0864	0,0858	73,96	0,00116
2.	0,0406	0,0403	35,54	0,001135
3.	0,0523	0,0520	46,35	0,001122
4.	0,1450	0,1441	125,8	0,001145
5.	0,1636	0,1625	145,6	0,001116
6.	0,1307	0,1298	112,9	0,00115

Der aus der Tabelle berechnete Mittelwert von 0,001136 steht der theoretisch berechneten Zahl 0,001126 genügend nahe.

Bei den Versuchen mit Äther mußte vorerst eine Schwefelsäurekonzentration ermittelt werden, welche die Alkoholdämpfe noch gut bindet, jedoch Äther durch einen mäßigen Luftstrom, mindestens drei Stunden lang, austreiben läßt. Es wurde gefunden, daß sich dazu die oben angegebene verdünnte Schwefelsäure am besten eignet. Da die Oxydation des Äthers sehr träge verläuft, mußte hier, wie bereits mitgeteilt, eine konzentriertere Bichromatlösung benutzt werden. Tabelle 2 gibt die gefundenen Ergebnisse an:

Tabelle 2.

	Abgewogen Äther in g	Verbraucht $\frac{1}{10}$ n $K_2Cr_2O_7$ in cm <sup>3</sup>	$1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n $K_2Cr_2O_7$ entspricht g Äther	Gefunden Äther in g
7.	0,1000	110,09	0,0009085	0,1019
8.	0,1479	157,1	0,0009414	0,1454
9.	0,1580	171,78	0,0009198	0,1590
10.	0,1138	123,2	0,0009237	0,1140
11.	0,1465	155,6	0,0009415	0,1440

Der berechnete Mittelwert 0,0009269 stimmt mit dem theoretischen Wert 0,0009256 auch hier genügend, sogar besser als in der Tabelle des Alkohols (Tabelle 1), überein.

Bei dem gleichzeitigen Untersuchen des Gemisches auf Alkohol und Äthergehalt wurde ganz ähnlich den früheren Angaben vorgegangen. Jedoch muß bemerkt werden, daß von Alkoholdampf nur höchstens 0,2 g durch die angegebene Menge Schwefelsäure in Rohr I glatt absorbiert werden. Steigt die absolute Menge des eingeführten Alkohols über diesen Wert, so muß die Absorptionsflüssigkeit entsprechend vermehrt werden, da die Versuche, die Schwefelsäurekonzentration entsprechend der eingeführten Alkoholmenge zu variieren, keine sicheren Bestimmungen mehr gestatteten. Die Ergebnisse der gemeinsamen Bestimmungen sind in der Tabelle 3 angeführt:

<sup>4)</sup> B. Kurilloff, B. 30, 741 [1897].

<sup>5)</sup> Vanino: Handbuch d. präp. Ch. 1923, Bd. II, 31 u. 51.

Tabelle 3.

	Abgewogen			Gewichtsverhältnis		$K_2Cr_2O_7$ verbraucht		1 ccm $\frac{1}{10}$ n $K_2Cr_2O_7$ entspricht		Gefunden	
	99,35% Alk. in g	100% Alk. in g	100% Äther	Alkohol	Äther	Alkohol	Äther	g Alkohol	g Äther	Alkohol in g	Äther in g
12.	0,1307	0,1299	0,1465	1	1,12	112,9	155,6	0,00115	0,0009415	0,1271	0,1440
13.	0,0383	0,038	0,132	1	3,46	33,2	141,6	0,00114	0,0009321	0,0374	0,1311
14.	0,0303	0,030	0,082	1	2,76	26,3	88,3	0,00114	0,0009289	0,0296	0,0817
15.	0,1725	0,1714	0,2623	1	1,52	152,6	288	0,001124	0,0009109	0,1718	0,2666
16.	0,0778	0,0773	0,219	1	2,81	68,1	240	0,001135	0,0009125	0,0767	0,2221
17.	0,0226	0,0224	0,1092	1	4,85	19,95	118	0,001123	0,0009255	0,0225	0,1092
18.	0,0283	0,0261	0,2349	1	8,89	23,3	263	0,00112	0,0008952	0,0262	0,2484
19.	0,2345	0,233	0,0653	1	0,28	203,2	69	0,001146	0,0009174	0,2285	0,0639
20.	0,0799	0,0793	0,0858	1	1,08	70	91,2	0,001133	0,0009407	0,0788	0,0844

Die gefundenen Zahlen sind an Genauigkeit denen der in Tabelle 1 und 2 angeführten ähnlich.

In der angeführten Weise können Alkohol- und Ätherdämpfe in der Luft mit der Abänderung bestimmt werden, daß Kolben a und der Trockenturm entfernt werden und das zu untersuchende Gasgemisch so lange durch eine vorgestellte Gasuhr oder sonstiges Meßinstrument angesaugt wird, bis sich die Flüssigkeit im Rohr II tiefbraun färbt. Sodann müssen die in Rohr I absorbierten Ätherdämpfe mittels erneuten Ansaugens (diesmal mit alkohol- und ätherfreier trockener Luft oder Kohlendioxyd) in Rohr II überführt werden.

Wie erwähnt, dauert die Austreibung des Äthers aus Rohr I drei Stunden lang. Die unangenehme Länge dieser Operation konnte trotz wiederholter Versuche nicht verkürzt werden.

Zu bemerken wäre, daß die Änderung der Flüssigkeitsvolumina infolge Absorption in Rohr I und II als unbedeutend vernachlässigt wurde. Die Ansauggeschwindigkeit wird jedesmal so eingestellt, daß die aufsteigenden Gasblasen noch leichtzählbar sind.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden die Umstände einer quantitativen Alkoholmenge durch eine Bichromatlösung von bestimmter Konzentration ermittelt.

2. Diese in der Schwefelsäure absorbierte Alkoholmenge kann durch eine Bichromatlösung von bestimmter Konzentration quantitativ oxydiert werden.

3. Durch ein ferner beschriebenes Gemisch von Bichromat- und Schwefelsäurelösung wurde Äther sofort vollkommen oxydiert.

4. Somit kann Alkohol und Äther — nebeneinander — auf dem angegebenen maßanalytischen Wege bestimmt werden.

[A. 219.]

### Ein neues Reagens zum Nachweis der Peroxydase in der Milch.

Von Dr. P. BORINSKI.

Aus dem chemischen Institut des Hauptgesundheitsamtes der Stadt Berlin.

(Eingeg. 11. Nov. 1925.)

Zum Nachweis der Oxydasen oder Peroxydasen sind eine ganze Reihe von Farbenreaktionen bekannt, die auf der Fähigkeit der genannten Fermente beruhen, Sauerstoff auf leicht oxydierbare Reagenzien zu übertragen, die sich hierbei mehr oder minder stark färben. Auf die Frage, ob zwischen Oxydasen und Peroxydasen ein grundsätzlicher oder nur ein quantitativer Unterschied besteht, soll hier nicht eingegangen werden. Es ist dies um so weniger notwendig, als für praktische Zwecke dieser Unterschied ziemlich belanglos ist, weil in den natürlichen Substraten, wie z. B. in der Milch, meist beide Fermente nebeneinander nachgewiesen

werden. Die bekanntesten der für diese Reaktionen gebrauchten Stoffe sind: Guajakol, p-Phenyldiamin, Ursol D, Dimethyl- und Tetramethyl-p-phenyldiamin, Benzidin, p-Aminophenol, Kreosot und neben diesen chemisch einheitlichen Stoffen ein nicht einheitliches, weniger gut definiertes Reagens, die Guajaktinktur. Bei dieser handelt es sich um das älteste, wahrscheinlich zufällig aufgefundene Oxydasenreagens. Nach Fleischmann<sup>1)</sup> ist es bereits seit 1843 bekannt, daß Guajaktinktur ungekochte Milch blau färbt, und der Vorschlag von Arnold<sup>2)</sup>, diese Eigenschaft zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch zu benutzen, stammt schon aus dem Jahre 1882. Auch heute liegt die praktische Bedeutung der Oxydasenreaktion hauptsächlich in der Möglichkeit, mit ihrer Hilfe hocherhitzte Milch von unerhitzter oder niedrigerhitzter zu unterscheiden. Die aus wirtschaftlichen und hygienischen Gründen immer größer werdende Verbreitung des Pasteurisierungsverfahrens in der Milchwirtschaft hat diese Bedeutung noch erhöht. Obwohl nun der Chemiker stets geneigt sein wird, bei Ausführung einer Reaktion möglichst mit chemisch einheitlichen Substanzen zu arbeiten, wie sie für die Prüfung der Milch auf Erhitzung in den Reagenzien von Storch<sup>3)</sup> und von Rothenfusser<sup>4)</sup> vorliegen, haben diese zum mindesten in milchwirtschaftlichen Betrieben die alte Guajaktinktur nicht verdrängen können. Der wesentlichste Grund hierfür ist zweifellos die Annehmlichkeit, mit einer Lösung zu arbeiten, statt wie bei den genannten Verfahren zwei anwenden zu müssen. Da, wo es sich um eine möglichst rasche Untersuchung zahlreicher Milchproben handelt, wie etwa bei der Prüfung einer größeren Milchsendung auf der Bahnrampe oder in der Meierei, spielt dieser Umstand natürlich eine wesentliche Rolle. Es kommt hinzu, daß die die Prüfung anstellenden Personen in den meisten Fällen Laien oder Halblaien sind, für die die einfachste Arbeitsweise auch die zweckmäßigste ist.

Als wir daher im Laufe der letzten Jahre gezwungen waren, im größten Umfang Milch daraufhin zu untersuchen, ob sie einwandfrei pasteurisiert war, haben wir für diese Zwecke die Guajaktinktur verwenden wollen, soweit es sich um hocherhitzte Milch handelte. Wir mußten aber bald die alte Erfahrung bestätigen, daß die Guajaktinktur ein sehr unzuverlässiges Reagens ist. Es besteht ja darüber eine ausgedehnte Literatur, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Schon die Verschiedenheiten der vielen Vorschriften, die zur Herstellung der Tinktur angegeben worden sind, zeigen, daß hier ein Bedürfnis nach Verbesserung besteht. Die einen

<sup>1)</sup> Fleischmann, Lehrb. d. Milchwirtsch. 1920. S. 137.

<sup>2)</sup> Arnold, Z. anal. Ch. 1822, S. 285.

<sup>3)</sup> Storch, Z. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel, 1899. S. 239.

<sup>4)</sup> Rothenfusser, Z. f. Nahrungs- u. Genußmittel, 1903.