

sulfat versetzt und als Alaun fraktioniert. Das Caesium geht in den Kopf und kann so rein gewonnen werden³⁾.

Dieses in sich geschlossene Verfahren arbeitet also so, daß neue abzustößende Mutterlaugen nicht entstehen, die immer die Quelle von Verlusten sind. Aus der ganzen Trennungsreihe werden nur aus der ersten Fraktion die $MgCl_2$ -reiche Mutterlauge und das fast Rb-freie KCl ausgetragen.

Analytischer Teil

Arbeitsvorschrift: Man scheidet das Gemisch der Perchlorate nach den gleichen Methoden ab, die zur quantitativen Bestimmung des Kaliums als Perchlorat bekannt sind. Von dem bei ungefähr 180° getrockneten Perchlorat-Gemisch wählt man etwa 0,2 bis 0,5 g in ein geräumiges Schiffchen aus Porzellan oder Quarzglas ein und bedeckt die Substanz zweckmäßig mit etwas ausgeglühtem reinem Sand. Man bringt das Schiffchen in ein einseitig ausgezogenes Rohr aus schwerschmelzbarem Glas oder besser aus Quarzglas, leitet durch dieses einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff⁴⁾, worauf man vorsichtig mit einem Schnittbrenner erhitzt. Die Reduktion verläuft lebhaft unter Bildung von Chlor, Chloroxyden und Wasserdampf, wobei die Substanz teilweise schmilzt. Die Bedeckung mit dem Quarzsand verhindert zu starke Blasenbildung und Verspritzen der Substanz. Bei zu raschem Erhitzen verläuft die Reduktion stürmisch und es können Verluste durch Versprühen eintreten. Nach beendeter Reduktion werden gegebenenfalls noch die Spritzer im Rohr erhitzt. Man schaltet den HCl-Gasstrom ab, saugt unter mäßiger Erwärmung trockene Luft durch das Rohr, bis alle Feuchtigkeit und Salzsäure entfernt sind und läßt abkühlen. Der Inhalt des Schiffchens wird in Wasser gelöst, das Rohr mit wenig Wasser ausgespült und in den vereinigten Lösungen das gebildete Chlorid mit 0,1 n $AgNO_3$ -Lösung titriert oder als $AgCl$ ausgewogen.

Zur Entwicklung des HCl läßt man konz. H_2SO_4 in rauchende rohe HCl eintropfen, wäscht den Gasstrom mit konz. H_2SO_4 und leitet ihn dann, um Flüssigkeitstropfen zurückzuhalten, durch ein mit Baumwollwatte gefülltes kurzes Rohr. Vor dem Erhitzungsrohr bringt man 2 T-Stücke mit Quetschhähnern oder Dreieghähnchen an, eines dient zum Ableiten des sich nachentwickelnden HCl nach Beendigung der Reduktion, durch das zweite wird die mit $CaCl_2$ getrocknete Luft eingesaugt. Das ausgezogene Ende des Erhitzungsrohrs verbindet man mit einer Waschflasche mit großer Wasseroberfläche (Erlenmeyer-Kolben oder Woulffsche Flasche) zur Absorption der überschüssigen Salzsäure. Das Einleitungsrohr soll, um ein Zurücksteigen zu vermeiden, in das Wasser nicht eintauchen.

Das Perchlorat-Gemisch darf keine fremden Chloride ($BaCl_2$) oder Perchlorate (NH_4ClO_4)⁵⁾ enthalten. Letzteres macht sich durch einen Anflug von NH_4Cl im Erhitzungsrohr bemerkbar.

³⁾ W. Feit u. K. Kubierschky, Chemiker-Ztg. 16, 335 [1892].

⁴⁾ Die Reduktion der Perchlorate im HCl-Gasstrom ist von O. Höning schmid u. R. Sachtleben versuchsweise zur Ermittlung des Verhältnisses $Cl : 4 O$ im Bariumperchlorat benutzt worden. Z. anorg. Chem. 178, 1-32 [1929].

Besteht der Verdacht, daß die ursprüngliche Substanz NH_4 enthält (z. B. in den natürlichen Carnalliten), so dampft man ihre Lösung vor dem Zusatz an Perchlorat mit etwas reinstem NaOH alkalisch ein. In $MgCl_2$ enthaltenden neutralen Lösungen, z. B. denen der Carnallite, kann man das NH_4 auch durch Eindampfen mit wenig $NaNO_2$ zerstören. Der Cs-Gehalt (etwa $1/100$ des Rb-Gehaltes) stört bei den meisten Bestimmungen nicht merklich, es sei denn, daß bei der Fraktionierung der Rb-Salze eine Anreicherung des Cs eingetreten wäre. Die gesamte Bestimmung ist bei Abwesenheit von Sulfat und bei einiger Übung in zwei Stunden ausführbar.

Das Perchlorat-Gemisch kann man durch Eindampfen mit $HClO_4$ oder durch Aussalzen mit einer konzentrierten $NaClO_4$ -Lösung gewinnen⁶⁾. Das letztere Verfahren ist bei Anwesenheit von SO_4^{2-} bequemer, weil dieses nicht vorher gefällt zu werden braucht.

Berechnung. $S =$ eingewogene Menge des Perchlorat-Gemisches, $N =$ Zahl der gefundenen Äquivalente $Cl = [0,0001 \times \text{Titer} \times \text{cm}^3 0,1 \text{ n } AgNO_3 \text{ oder } \frac{\text{gef. g } AgCl}{AgCl}]$

$$x \cdot KClO_4 + y \cdot RbClO_4 = S; N = x + y; x = (N - J); y = \frac{S - N \cdot KClO_4}{Rb - K}$$

$$\text{Atomprozent Rb} = \frac{y}{N} \cdot 100 = \frac{S - N \cdot KClO_4}{(Rb - K) N} \cdot 100$$

$$\text{Gewichtsprozente RbClO}_4 = y \cdot \frac{RbClO_4}{S} \cdot 100; \% \text{ RbCl im Gemisch}$$

$$(KCl + RbCl) = \frac{yRbCl}{y(Rb - K) + N \cdot KCl} \cdot 100$$

$$\% \text{ Rb} = \frac{yRb}{y(Rb - K) + NK} \cdot 100 \text{ im Gemisch (K + Rb)}$$

Den Fehler, den ein Caesium-Gehalt von $1/100$ des Rb-Inhaltes bedingt, beträgt

$$y' = \frac{S - N \cdot KClO_4}{Rb - K} + \frac{0,01y(182,8 - 85,5)}{Rb - K} = y \left[1 + \frac{0,01 - 47,3}{46,4} \right]$$

$$y' \approx y \cdot 1,01$$

also nur 1% des ermittelten Rubidium-Gehaltes. Um diesen Betrag ist der K-Inhalt tatsächlich höher.

Die Genauigkeit des Analysenverfahrens ist genügend groß, um den Rb-Gehalt von etwa 2 bis 96 Atom% mit befriedigender Übereinstimmung ermitteln zu können. — Beträgt die Wäge- und Analysengenauigkeit nur 1 mg, so wäre $y = \pm \frac{0,001}{46,4} = \pm 0,0000215$ oder bei einer Einwaage an Perchloraten

von 0,2 g $KClO_4$	1,5 Atom% Rb
0,5 g $KClO_4$	0,6 Atom% Rb
0,2 g $RbClO_4$	2,0 Atom% Rb
0,5 g $RbClO_4$	1,6 Atom% Rb.

Man kann die Analyse auch so ausgestalten, daß man aus einer gewogenen Menge Rohprodukt das Perchlorat-Gemisch quantitativ abscheidet, dann läßt sich auch der Rb-Gehalt im Rohprodukt berechnen. Das Analysenverfahren eignet sich auch zur indirekten Bestimmung von Gemischen von Rubidium- und Caesium-Salzen.

Eintrag am 14. Dezember 1948. [A 209]

⁵⁾ Ammoniumperchlorat kann vorher durch Erhitzen der Probe auf über 250° zersetzt werden.

⁶⁾ J. D'Ans, diese Ztschr. 47, 583 [1934].

Analytisch-technische Untersuchungen

Kritische Betrachtung zur Blutalkoholbestimmung

Von Dr. H. WILLEKE und Dipl.-Chem. GERTRUD NIGMANN. Aus dem Chemischen Untersuchungsamt Recklinghausen

Die klassische Alkoholbestimmung im Blut nach *Widmark* ist nach wie vor die exakte Methode zur Erfassung des vorhandenen Alkohols. Sie beruht auf der Reduktion einer Kaliumbichromat-Lösung durch den in Freiheit gesetzten Alkohol in den dafür konstruierten *Widmark*-Kölbchen. Wesentlich bei dieser Methode ist die sachgemäße Entnahme der Blutproben und die Art der verwendeten Desinfektionsmittel. Vor dem Kriege war dies unwesentlich, da zur Blutentnahme die präparierten *Kollerschen* Venülen verfügbar waren, in denen das Blut steril entnommen und aufbewahrt wird. Z. Zt. sind diese von den Behring-Werken hergestellten Venülen nicht zu haben und man ist darauf angewiesen, das Blut mit einer Spritze zu entnehmen und in Röhrchen zu füllen. Wir sind dazu übergegangen, dickwandige Reagens- oder Präparatengläser mit Gummistopfen zu verschließen und sie an die Polizeistationen zu verteilen mit der Anweisung, entnommene Blutproben umgehend zur Analyse einzuschicken.

Durch ungünstige Verhältnisse bedingt, kommt es vor, daß Blutproben erst nach einem, zwei oder mehr Tagen nach der Entnahme überbracht werden. Teilweise werden aus Fachkreisen Einwände gegen die Brauchbarkeit der dann ermittelten Alkoholwerte laut, und wir haben uns daher eingehend mit dieser Frage befaßt.

Die bereits vorliegenden Arbeiten über die Veränderlichkeit des Alkoholgehaltes bei längerer Aufbewahrung der Blutproben geben fast ausschließlich die Verhältnisse bei aseptisch und steril aufbewahrten Blutproben wieder (*Sjörgall* und *Widmark*). Die Angaben über nicht aseptisch entnommenes und aufbewahrtes Blut schwanken; so gibt *Widmark* an, daß nach 2-4 Tagen eine Abnahme eintritt. *Wagner* fand Abnahmen in den ersten sechs Tagen. Diese Autoren lehnen eine Erhöhung des Alkoholgehaltes bei längerer Aufbewahrung der Blutproben ab, während *Hegler*¹⁾ eine durch Fäulnisprodukte hervorgerufene Erhöhung des Reduktionswertes und damit einen vorgetäuschten höheren Alkoholwert für möglich hält. Zu den gleichen Ergebnissen — Auftreten reduzierender Substanzen durch Fäulnisprozesse im Blut — gelangte *Landsberg*²⁾.

¹⁾ Dtsch. med. Wschr. 61, 288 [1935].

²⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 41, 505 [1904].

Um diesen Einwendungen zu begegnen und bereits vorliegende Arbeiten zu stützen, haben wir an umfangreichem Untersuchungsmaterial Serienversuche angestellt.

Sämtliche eingegangenen Blutproben wurden unter vergleichbaren Umständen untersucht. Die Aufbewahrung erfolgte in gut verschlossenen Präparatengläsern bei 3° (Kühlschrank). Die laufend ermittelten Analysenwerte wurden tabellenmäßig erfaßt und zeichnerisch ausgewertet. Das vorliegende Material läßt sich in drei Gruppen aufteilen (Bild 1-3). Bild 1 zeigt den normalen Verlauf des Abfalls der Blutalkoholwerte. Es ergibt sich im Mittel

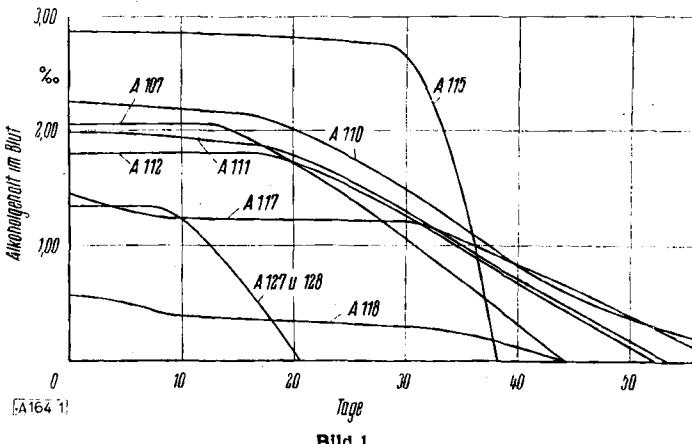


Bild 1

eine Konstanz über nahezu 12-14 Tage, – entgegen neueren Arbeiten von *Andrew und Neubauer*, die ein Absinken im Laufe von 24 h für möglich halten. Danach sinken die Werte bemerkbar. Im Anschluß tritt gewöhnlich ein leicht fauliger Geruch auf. Um den Fäulnisprozeß zu vervollständigen, werden die Proben anschließend bei Zimmertemperatur (19-20°) aufbewahrt und bis zum Absinken der Werte auf 0 analysiert. Nach unseren Ermittlungen ist unter den beobachteten Reaktionsbedingungen (Temperatur + 3°) nach etwa 40 Tagen der Alkohol im Blut restlos abgebaut, so daß der Nachweis nicht mehr zu führen ist. Erfolgt die Aufbewahrung der Proben bei Zimmertemperatur, so tritt ein wesentlich schnellerer Abbau ein.

Bild 2 zeigt Proben mit sehr niedrigen Alkohol-Konzentrationen. Beträgt der Gehalt an Alkohol im Blut bis nahezu 0,2%.

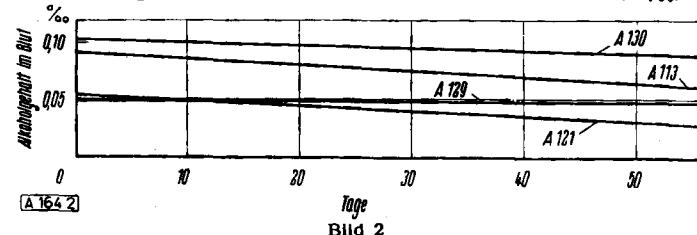


Bild 2

so ist bei + 3° der beobachtete Wert über 5-6 Wochen konstant. Dies ist verständlich, wenn man den Abfall prozentual auswertet. Dann liegen die Differenzen im Bereich der Analysenfehler und erst bei entsprechend längeren Zeiträumen wird der Abfall auf 0 eingetreten sein

Bild 3 gibt die Verhältnisse bei bereits faulig eingelieferten Proben wieder. Starkes Absinken fällt auf. Selbst die niedrigen Temperaturen können den bereits eingetretenen Alkohol-Abbau nicht mehr verhindern. Der Abfall auf 0 erfolgt bereits in wenigen Tagen

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß eine Erhöhung der Reduktionswerte selbst bei stark fauligen und ungünstig gelagerten Proben nicht eintreibt. Wesentlich ist es jedoch, daß die Proben unverzüglich eingeschickt werden, da u. U. in geheizten Räumen Veränderungen eintreten können, die niedrigere Blutalkoholwerte liefern, als dem Zeitpunkt der Entnahme entspricht.

Eintrag am 8. November 1948. [A 164]

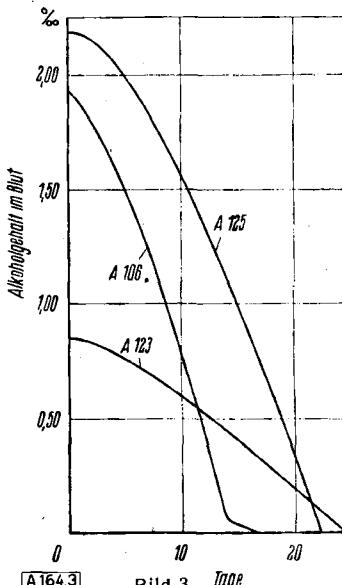


Bild 3

Zuschriften

Über das Tetrahydrofuran-peroxyd

Von Dr. H. REIN, Augsburg

In dieser Zeitschrift¹⁾ erschien eine Rundschau über eine Arbeit von A. Robertson²⁾, in welcher die Isolierung und Eigenschaften von Tetrahydrofuran-peroxyd beschrieben werden. Das Peroxyd wird als ölige Flüssigkeit, welche sich bei 60-70° zu zersetzen beginnt, beschrieben. Es heißt dann weiter: „Lebhaft wird diese Zersetzung bei 100°, jedoch trat keine Detonation ein. Der Zerfall wird beschleunigt durch FeSO₄ sowie NaOH“. Nachdem eingangs schon eine besondere Stabilität im Gegensatz zu den Ätherperoxyden hervorgehoben und zum Schluß das Tetrahydrofuran-peroxyd noch als Polymerisationskatalysator für Styrol und Methacrylate vorgeschlagen wird, kann der Eindruck entstehen, Tetrahydrofuran-peroxyd sei eine verhältnismäßig harmlose Verbindung, die ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zu handhaben ist. Davor muß nachdrücklich gewarnt werden, zumal Tetrahydrofuran infolge seines ausgezeichneten Lösevermögens künftig weite Verbreitung finden dürfte.

Nach unseren Feststellungen erfolgt die Peroxyd-Bildung beim Tetrahydrofuran mit ähnlicher Geschwindigkeit wie bei Äthyläther, was bei der nahen chemischen Verwandtschaft nicht Wunder nimmt. Auch bei destilliertem Tetrahydrofuran ist ein Peroxyd-Gehalt meistenteils bereits nach Stunden mit den üblichen Peroxydreaktionen nachweisbar, weshalb es sich empfiehlt, die gleichen Sicherheitsmaßnahmen wie bei Äthyläther zu treffen. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln oder sog. negativen Katalysatoren läßt sich die Peroxydbildung stark verzögern oder sogar gänzlich unterdrücken.

Tetrahydrofuran-peroxyd ist bereits verdünnt ein außerordentlich starkes Oxydationsmittel, das selbst sehr beständige Verbindungen energetisch anzugreifen vermag. Wird peroxyd-haltiges Tetrahydrofuran verdunstet oder destilliert, so reichert sich das Peroxyd im Rückstand an und kann so konzentriert sehr unangenehme Reaktionen auslösen, die sich von der Verpuffung oder Entflammung bis zurbrisanten Explosion bewegen, z.B.:

Technisches Tetrahydrofuran, welches zur Trocknung mit festem KOH vorbehandelt worden war, sollte auf dem Dampfbad in einer Glasapparatur destilliert werden. Aus Vorsicht war angeordnet worden, nur 90% des Kolbeninhalts überzudestillieren und den Rückstand zu verwerfen. Infolge Unachtsamkeit wurde diese Anweisung jedoch nicht beachtet, sondern die Destillation soweit getrieben, daß nur Peroxyd zusamm-

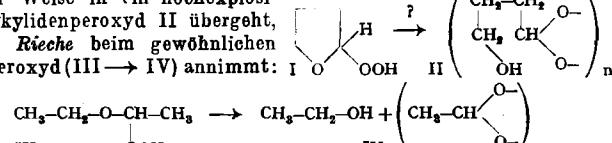
men mit bräunlichen Harzanteilen im Kolben zurückblieben. Ohne ersichtlichen äußeren Anlaß detonierte dieser Kolbenrückstand plötzlich unter vollständiger Zertrümmerung der Apparatur, und nur einem glücklichen Umstand war es zuzuschreiben, daß hierbei keine Personen verletzt wurden. Fensterglas wurde noch in zwei Meter Entfernung von den Splittern der Apparatur vollständig durchsiebt.

Dies zeigt, daß dem Tetrahydrofuran-peroxyd unbedingt ein gewisses Maß von Vorsicht entgegenzubringen ist, wenn man folgenschwere Unfälle vermeiden will. Mehrjährige Erfahrung hat gelehrt, daß bei Peroxydfreiheit auch die großtechnische Verwendung von Tetrahydrofuran keine besonderen Risiken einschließt.

Von R. CRIEGEE, Karlsruhe

Auf Wunsch der Schriftleitung gebe auch ich kurz meine Erfahrungen mit dem in der Überschrift genannten Peroxyd wieder. Zusammen mit R. Tannenberger³⁾ stelle ich die Verbindung in reinem Zustand her durch Autoxydation von reinem Tetrahydrofuran bei 45°. Nach 20 h wurde zunächst im Vakuum das überschüssige Ausgangsmaterial abdestilliert, dann durch Hochvakuumdestillation das Peroxyd isoliert. Es stellt ein farbloses Öl dar, Kp. 2 mm 62°, Fp. ca. -5°, d₄²⁰ 1,118.

Die Konstitution entsprach Formel I bewiesen wir durch Überführung mit Bleitetraacetat in γ -Butyrolacton sowie durch Oxydation mit Permanganat zu Bernsteinsäure. In kleinen Mengen scheint die Verbindung bei einiger Vorsicht tatsächlich harmlos zu sein, wenigstens ist uns niemals eine Verpuffung oder gar Explosion begegnet. Der von Rein beobachtete Unfall ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß das primär gebildete Peroxyd I beim Stehen oder Erwärmen allmählich in gleicher Weise in ein hochexplosives Alkylidenperoxyd II übergeht, wie es Rieche beim gewöhnlichen Ätherperoxyd (III → IV) annimmt: I → II → III → IV



Auf alle Fälle wird man mit den Verdampfungsrückständen des Tetrahydrofurans ebenso vorsichtig zu verfahren haben wie mit denjenigen des Äthyläthers. Das Gleiche gilt übrigens von sämtlichen niedermolekularen Äthern und Acetalen.

Eintrag am 3. Sept. 1949. [A 225]

¹⁾ Diese Ztschr. 61, 344 [1949].

²⁾ Nature [London] 168, 153 [1948].