

sulfat versetzt und als Alaun fraktioniert. Das Caesium geht in den Kopf und kann so rein gewonnen werden<sup>3)</sup>.

Dieses in sich geschlossene Verfahren arbeitet also so, daß neue abzustoßende 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 wägt 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 Chlorwasserstoff<sup>4)</sup>, 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 Quetschhähnen oder Dreiweghähnen 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 ( $NH_4ClO_4$ )<sup>5)</sup> enthalten. Letzteres macht sich durch einen Anflug von  $NH_4Cl$  im Erhitzungsrohr bemerkbar.

<sup>3)</sup> W. Feit u. K. Kubierschky, Chemiker-Ztg. 16, 335 [1892].  
<sup>4)</sup> Die Reduktion der Perchlorate im HCl-Gasstrom ist von O. Hönigschmid u. R. Sachtleben versuchsweise zur Ermittlung des Verhältnisses Cl:4 O im Bariumperchlorat benutzt worden. Z. anorg. Chem. 178, 1–32 [1929].

### 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 exakteste 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.

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 gewinnen<sup>6)</sup>. Das letztere Verfahren ist bei Anwesenheit von  $SO_4$  bequemer, weil dieses nicht vorher gefällt zu werden braucht.

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

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

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

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

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

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

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

$$y' = \frac{S - N \cdot KClO_4}{Rb - K} + \frac{0,01y(132,8 - 85,5)}{Rb - K} = y \left[ 1 + \frac{0,01 \cdot 47,3}{48,4} \right]$$

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

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. — Betrüge die Wäge- und Analysengenauigkeit nur 1 mg, so wäre  $y = \pm \frac{0,001}{48,4} = \pm 0,0000215$  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.

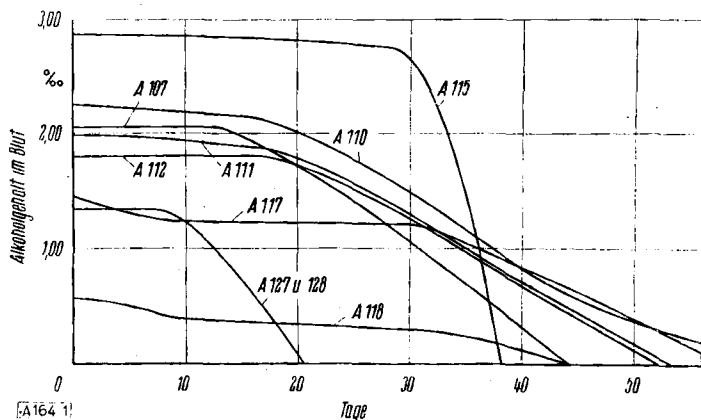
Man kann die Analyse auch so ausgestalten, daß man aus einer gewogenen Menge Rohprodukt das Perchlorat-Gemisch quantitativ abscheidet, dann läßt sich auch der Rb-Gehalt im Rohprodukt berechnen. Das Analysenverfahren eignet sich auch zur indirekten Bestimmung von Gemischen von Rubidium- und Caesium-Salzen.

Eingeg. am 14. Dezember 1948. [A 209]

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

<sup>6)</sup> J. D'Ans, diese Ztschr. 47, 583 [1934].

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**

## Zuschriften

Von Dr. H. REIN, Augsburg

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 verwerten. Infolge Unachtsamkeit wurde diese Anweisung jedoch nicht beachtet, sondern die Destillation soweit getrieben, daß nur Peroxyd zusammen-

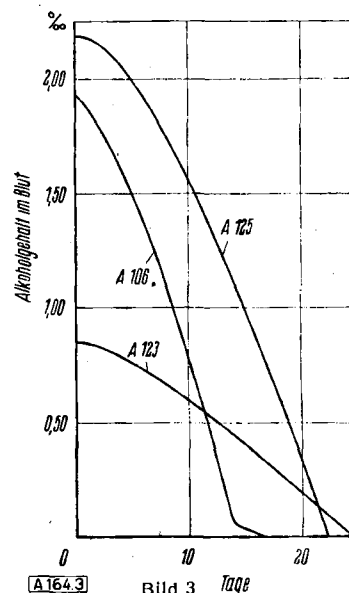
Graph showing the percentage of water vapor (Ausbeute im H<sub>2</sub>O) versus time (Time) for three different samples: A 130, A 129, and A 121. The y-axis ranges from 0.05 to 0.10, and the x-axis ranges from 0 to 50. All three samples show a slight decrease in water vapor percentage over time.

Time	A 130 (%)	A 129 (%)	A 121 (%)
0	0.100	0.095	0.055
10	0.098	0.093	0.053
20	0.096	0.091	0.051
30	0.094	0.089	0.049
40	0.092	0.087	0.047
50	0.090	0.085	0.045

Bild 2

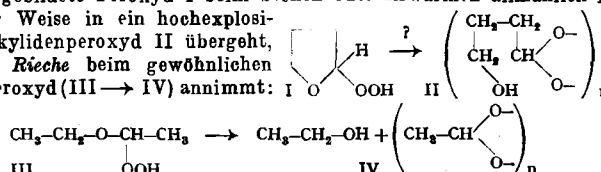
Bild 3 gibt die Verhältnisse bei bereits faulig eingelieferten Proben wieder. Starkes Absinken fällt auf. Selbst die niedrigen Temperaturen können den bereits eingetretenen Alkohol-Abbau nicht mehr verhindern. Der Abfall auf 0 erfolgt bereits in wenigen Tagen

Eingeg. am 8. November 1948. [A 164]

Bild 3 *Tage*

Von R. CRIEGEE, Karlsruhe

Die Konstitution entsprechend Formel I bewiesen wir durch Überführung mit Bleitetraacetat in  $\gamma$ -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  $\rightarrow$  IV) annimmt:

$$\text{I} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH} - \text{OOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{?} \text{II} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} - \text{O} - \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \text{O} - \end{array}$$


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

<sup>2</sup>) Dissert. Karlsruhe 1946.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 61, 344 [1949].

<sup>2)</sup> Nature [London] 162, 153 [1948].