

156. Eine Konstante zur Charakterisierung flüchtiger Stoffe in stark verdünnten Lösungen

von S. Wehrli.

(2. IX. 38.)

Einleitung.

Bei dem in unserem Institut üblichen Verfahren zur forensischen Untersuchung auf Alkohol wird derselbe aus dem fraglichen Material abdestilliert und im Destillat durch interferometrische Bestimmung des Brechungsexponenten und unabhängig davon durch Titration mit Kaliumbichromat ermittelt. Beide Ergebnisse müssen übereinstimmen. Um zu vermeiden, dass flüchtige Säuren oder Basen mit dem Wasserdampf in die Vorlage gelangen, wird zum Ausgangsmaterial etwas Säure gesetzt und das Destillat ein zweites Mal unter Zusatz von Natronlauge in gleicher Weise destilliert. Erfahrungsgemäss enthält das Destillat dann nur noch Äthylalkohol, aber es kommt unter bestimmten, bekannten Umständen vor¹⁾, dass Aldehyde, Ketone oder homologe Alkohole darin auftreten. In diesem Falle stimmt die interferometrische Messung mit der chemischen Titration nicht überein und das Ergebnis wird dementsprechend ausgelegt, (eventuell für eine rechtliche Beurteilung überhaupt nicht verwendet). Es gelingt aber im allgemeinen nicht, festzustellen, welche Beimischungen die Störung verursacht haben, denn es handelt sich immer um sehr kleine Mengen mit verhältnismässig grossen Mengen Wasser. Die Aldehyde und Ketone können manchmal durch qualitative Reaktionen als solche nachgewiesen werden, aber oft versagen die Proben, weil die Reaktionen zu wenig empfindlich sind. Besonders aber beim Vorliegen von homologen Alkoholen neben Äthanol ist ein qualitativer Nachweis der Beimischungen praktisch unmöglich. Daraus ergab sich die Frage, ob man nicht Anhaltspunkte für eine Charakterisierung der Stoffe schon in der grossen Verdünnung ermitteln könnte und es wurde versucht, aus dem Verlauf der Destillation selbst Schlüsse zu ziehen, unter Verwendung der gleichen Methode, welche für die Untersuchung des Destillates ohnehin benützt wird. Der Vorgang der Destillation ist ja abhängig von den Siedeeigenschaften der beteiligten Stoffe und diese sind auch bei chemisch sehr ähnlichen Körpern noch verschieden. Wenn dafür gesorgt wird, dass jegliche Rückflusswirkung bei der Destillation

¹⁾ Gewisse Stoffwechselstörungen, Medikamente, unmässiger Genuss von Früchten, andere Vergiftungen als durch Alkohol; zufällige Verunreinigung des Materials durch Desinfektionsmittel etc. Fäulnis des Materials.

unmöglich ist, dann ergibt eine fortlaufende Titration des Destillates genauen Aufschluss über die Verdampfung. Praktisch genügt es, eine grössere Zahl von einzelnen Fraktionen zu sammeln, so dass immer genug Material für die einzelnen Bestimmungen anfällt. Allerdings muss dann für die rechnerische Behandlung zuerst eine Integration vorgenommen werden, weil die Zusammensetzung in jedem Moment der Destillation eine andere ist und die Untersuchung einer Fraktion bereits einen ganzen Konzentrationsbereich umfasst.

Grundsätzlich hat die Methode allgemeine Bedeutung, indem sie für beliebige Flüssigkeitsgemische anwendbar sein muss, vorausgesetzt, dass es sich um kleine Konzentrationen eines Stoffes handelt, welche gleichwohl noch quantitativ erfasst werden können.

Theorie der Destillation.

Der Übersichtlichkeit halber ist angenommen, es liege Wasser vor, welches ein wenig Alkohol enthält.

Die zu Beginn der Destillation im Kolben vorhandene Flüssigkeitsmenge sei Q , und die darin enthaltene Alkoholmenge sei A . Der Prozentgehalt an Alkohol beträgt somit

$$\frac{100 \cdot A}{Q}.$$

Während der Destillation sammelt sich in der Vorlage eine Menge v des Destillates, welche einen Teil $A - x$ des Alkohols enthält. x ist also die im Kolben jeweils noch vorhandene Alkoholmenge, deren Anfangswert A betragen hatte. Nach vollständig zu Ende geführter Destillation ist demnach $v = Q$ und $x = 0$.

Die ganze Untersuchung beschränkt sich auf Flüssigkeitsgemische, bei welchen der eine Stoff mengenmässig stark überwiegt. Bei den forensisch wichtigen Alkoholdestillationen handelt es sich um Gemische von Wasser mit 0,1 bis etwa 5⁰/₁₀₀ Alkohol. Für diesen verhältnismässig engen Bereich, zumal im Gebiete grosser Verdünnungen, dürfen die intermolekularen Kräfte in erster Annäherung als unabhängig vom Mischungsverhältnis angenommen werden. Die tatsächliche Konstanz des Exponenten k , wie sie im folgenden noch dargelegt wird, rechtfertigt diese Annahme auch experimentell. Wenn die Konzentration des Alkohols auf die Destillation keinen Einfluss hat, dann muss das Verhältnis der Konzentration des Alkohols zu derjenigen des Wassers in der Dampf-Phase proportional dem entsprechenden Verhältnis in der siedenden Flüssigkeit sein. Während der Destillation ist die im Siedekolben vorhandene Flüssigkeitsmenge durch die Differenz $Q - v$ gegeben, welche noch eine Alkoholmenge x enthält. Die Alkoholkonzentration entspricht dann dem Verhältnis

$$\frac{x}{Q - v}.$$

Dieser proportional ist nach der obigen Überlegung der Alkoholgehalt des im betrachteten Moment übergehenden Destillates. Nennen wir den zugehörigen Proportionalitätsfaktor k , dann enthält die kleine Destillatmenge dv einen Alkoholbetrag dx von

$$dv k \frac{x}{Q-v}.$$

Da es sich, von der siedenden Flüssigkeit aus gesehen, um einen Verlust handelt, so muss das negative Vorzeichen gesetzt werden, und wir kommen für den Siedevorgang zu folgender Gleichung:

$$-dx = dv k \frac{x}{Q-v}.$$

Nachdem bereits die Menge v abdestilliert ist, befindet sich daher im Destillat eine Alkoholmenge, welche bestimmt ist durch die Integration dieser Gleichung, also

$$-\int \frac{dx}{x} = k \int \frac{dv}{Q-v}.$$

Die Rechnung ist leicht auszuführen; man braucht nur $Q-v = z$ zu setzen, dann ist $-dv = dz$ und

$$\frac{dv}{Q-v} = -\frac{dz}{z},$$

und weil

$$\int \frac{dz}{z} = \log \text{nat } z,$$

erhält man

$$\int \frac{dv}{Q-v} = -\log z = -\log (Q-v).$$

In die Gleichung eingesetzt, führt das zu:

$$-\log x = -k \log (Q-v) + C.$$

C ist die Integrationskonstante. Sie geht in einen Faktor über, wenn aus der logarithmischen Form die Darstellung mit Potenzen gebildet wird. Diese lautet:

$$x = (Q-v)^k \cdot e^{-C}.$$

Setzen wir $e^{-C} = G$, dann ist

$$x = G (Q-v)^k.$$

Den Faktor G findet man aus dem Anfangszustand. Zu Beginn der Destillation ist $v = 0$ und $x = A$, so dass obige Gleichung übergeht in

$$A = G Q^k$$

$$G = \frac{A}{Q^k}$$

so dass sich G eliminieren lässt:

$$x = A \left(\frac{Q-v}{Q} \right)^k.$$

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, einen Stoff durch seinen Exponenten k zu charakterisieren, ohne dass er aus seiner verdünnten Lösung isoliert werden muss. Es genügt, ihn in den Destillatfraktionen durch irgendeine völlig unspezifische Methode (z. B. Brechungsindex) quantitativ zu bestimmen.

Wenn neben Wasser zwei Stoffe vorhanden sind, dann wird durch die Destillation eine teilweise Trennung stattfinden, indem der eine Stoff rascher übergeht, als der andere. Das hat zur Folge, dass der Wert für k nicht mehr konstant bleibt. Eine Inkonstanz im Verlauf der Destillation weist folglich darauf hin, dass mehr als ein Stoff im Wasser gelöst ist. Unter Umständen können aus den gefundenen Werten auch Schlüsse auf die Natur der vorliegenden Beimischungen gezogen werden. Umgekehrt ist ein konstanter k -Wert gleichzeitig ein qualitativer Nachweis des Alkoholes, der im Gegensatz zu den allgemeinen Alkoholreaktionen von der Molekelgrösse abhängig ist und die Homologen voneinander unterscheidet, wie die Ergebnisse der k -Bestimmungen zeigen.

In gewissen Fällen kann die Methode auch als sehr scharfe Reinheitsprüfung dienen. Wird der zu prüfende Stoff mit Wasser gemischt, dann befinden sich gegen Ende der Destillation die mit Wasserdampf weniger flüchtigen Stoffe stark angereichert im Wasser. Mit einer empfindlichen Messung, etwa durch Ermittlung des Brechungsindex, gelingt es dann immer noch, die Grösse k zu bestimmen, welche jetzt stark vom ursprünglichen Wert abweicht und damit die Anwesenheit von Verunreinigungen festlegt, ohne dass dieselben isoliert werden müssen. Da die Destillation mit Wasserdampf anderen Gesetzen folgt, als die Destillation ohne Zusatz, besteht die Möglichkeit, diese Prüfung auch auf konstant siedende Gemische anzuwenden.

Apparat zur Destillation.

Ausgangspunkt für die Überlegungen war der Verdampfungsvorgang, also das Gleichgewicht an der Phasengrenze. Bei den üblichen Destillationsverfahren kommt aber noch ein weiterer Vorgang hinzu, welcher sich in dem Dampf nachträglich abspielt und in einer teilweisen Kondensation besteht, wobei das Kondensat in das Siedegefäss zurückfliesst. Da seine Zusammensetzung von derjenigen des Dampfes abweicht, entsteht dadurch die bekannte Fraktionierungswirkung. Im allgemeinen ist diese erwünscht und wird durch passende Rückflusskühlung sogar verstärkt; im vorliegenden Falle aber wirkt sie störend, indem das Destillat dann nicht mehr die dem Verdampfungsvorgang allein zukommende Zusammensetzung aufweist. Es war darum notwendig, den Destillationsapparat ähnlich zu konstruieren, wie etwa für eine Bestimmung der Kondensationswärme. Das Siedegefäss besteht aus einer Glas- kugel, welche durch einen Ringbrenner erhitzt wird. Der Dampf entweicht durch ein zentral geführtes Rohr senkrecht nach unten, so dass keine Möglichkeit eines Rückflusses besteht. Kurze Glasrohrstücke von der üblichen Form befinden sich in reichlicher Menge im Gefäss und verhindern einen Siedeverzug. Über der Destillierkugel befindet sich ein kurz abgeschnittener Trichter mit weitem Rohr (ein sog. Pulvertrichter), welcher die heisse Luft über dem Kolben sammelt und nach oben leitet, so dass die nicht von der Flüssigkeit benetzte Glaswand etwas über der Siedetemperatur gehalten ist.

Dadurch wird vermieden, dass sich an der äusseren Glaswand Dampf kondensiert und eine teilweise Trennung der Bestandteile bewirken könnte. Für eine Anfangsmenge von 400 bis 500 cm³ hat sich ein Kugeldurchmesser von 12 cm entsprechend einem Gesamtvolumen von 750 cm³ bewährt. Bezüglich der übrigen Anordnung dient Fig. 1.

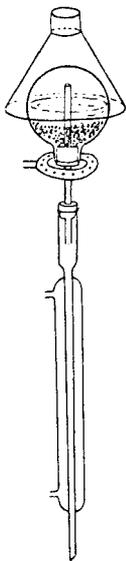


Fig. 1.

Bei exakten Untersuchungen treten gelegentlich Störungen ein, weil aus dem Gummistopfen in der Hitze merkliche Mengen flüchtiger Stoffe entweichen oder derselbe organische Verbindungen aus dem Wasser zurückhält. In diesem Falle muss der Kolbenhals so lang gewählt werden, dass der Stopfen so weit unterhalb der Heizzone steht, dass er sich nicht erwärmt. Selbstverständlich darf aber in dem Hals keine Flüssigkeit stehen, denn diese entginge dem gleichmässigen Siedevorgang. Durch eine Füllung mit Quecksilber bis zum Ansatz der Kugel lässt sich diese Fehlerquelle beseitigen. (Reines Quecksilber! Reaktionsmöglichkeit durch naszierenden Wasserstoff bei unedlen Metallen!) Kriterium für die Brauchbarkeit des Apparates ist der damit bestimmte Wert des Exponenten k , welcher bei der Destillation von reinen binären Stoffgemischen konstant bleiben muss. Die Versuche haben gezeigt, dass er bei gewöhnlichen Destillationsapparaten ohne Fraktionieraufsatz leicht um 50 bis 200% schwankt, und zwar nimmt er im Lauf der Destillation von Wasser mit wenig Äthylalkohol von grösseren zu kleineren Werten ab. Vgl. Fig. 2.

Berechnung des Exponenten k .

Aus den experimentell bestimmten Werten für x , A , Q und v lässt sich der Exponent k auf die folgende Weise berechnen:

Die Gleichung

$$x = A \left(\frac{Q-v}{Q} \right)^k$$

wird logarithmiert:

$$\log x = \log A + k \log \frac{Q-v}{Q}$$

$$\log \frac{x}{A} = k \log \frac{Q-v}{Q}$$

$$k = \frac{\log \frac{x}{A}}{\log \frac{Q-v}{Q}}$$

In diese Gleichung werden die Versuchsergebnisse eingesetzt. Der Ausdruck ist unabhängig von der Basis der Logarithmen, man kann darum direkt die dekadischen Tafeln verwenden. Es ist nicht einmal notwendig, die absolute Konzentration x zu berechnen, denn der Quotient x/A ist dimensionslos. Das hat den grossen Vorteil, dass die direkten Titrationsergebnisse, z. B. die Anzahl cm³ der verbrauchten Reagenslösung oder die Skalenteile am Interferometer eingesetzt werden können. Die Methode ist daher auch für

unbekannte Stoffe brauchbar, sobald sie irgendwie mengenmässig nachgewiesen werden können.

Ausführung der Destillation.

Die zu destillierende Versuchslösung wurde jeweils in einer Menge von 500 cm³ hergestellt. Eine Probe davon diente zur Bestimmung des Gehaltes an dem betreffenden Alkohol, der Rest, etwa 450 cm³, wurde in den Apparat eingefüllt und zum gleichmässigen Sieden erhitzt. Zugluft ist dabei zu vermeiden, die Fenster des Raumes müssen geschlossen sein, sonst können unbrauchbare Resultate entstehen. Das Destillat wird in fortlaufenden Fraktionen aufgefangen. Weil der Alkohol namentlich im Anfang rasch in die Vorlage geht, müssen die ersten Anteile klein gewählt werden. Später genügt es, grössere Mengen zu sammeln. Nachdem reichlich die Hälfte der gesamten Flüssigkeit übergegangen ist, kann der Versuch abgebrochen werden, denn jetzt befindet sich im Rückstand nur noch Wasser. Gegebenenfalls wird eine Probe der weiterhin abdestillierenden Flüssigkeit titriert, um festzustellen, ob sie keinen Alkohol mehr enthält.

Die Gehaltsbestimmung der einzelnen Fraktionen erfolgte durch Mikro-Titration mit Kaliumbichromat in der Siedehitze, unter Zusatz von Schwefelsäure. Der Umschlagspunkt von Gelb nach Grün ist nur in verdünnter Lösung gut sichtbar, so dass einzelne Destillate passend verdünnt werden müssen. Der gefundene Gehalt wird zunächst auf die Gesamtmenge der betreffenden Fraktion n bezogen. Er sei mit d_n bezeichnet. Das Volumen der Fraktion sei v_n . Nach beendeter Arbeit liegen also die Destillatmengen $v_1, v_2 \dots v_n \dots$ vor, in welchen die Alkoholmengen $d_1, d_2 \dots d_n \dots$ enthalten sind. Für das n -te Destillat ist folgendes in die Formel einzusetzen: seine Anfangsmenge Q_n ist diejenige Menge, welche im Siedegefäss war, als die Fraktion n zu destillieren begann. Es ist also die in den Kolben eingefüllte Menge, abzüglich der vorangegangenen Fraktionen $v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_{n-1}$. Die noch im Kolben vorhandene Alkoholmenge wird am sichersten so bestimmt, dass man die von Beginn der Fraktion n an noch übergelassenen Mengen addiert. Es ist somit

$$A_n = d_n + d_{n+1} + d_{n+2} + \dots$$

Auf diese Weise erhält man für jede einzelne Fraktion eine Anfangsmenge Q_n , einen zugehörigen Anfangsgehalt A_n und die Destillatmenge v_n . Die Alkoholmenge, welche zurück bleibt, nachdem die Fraktion n abgetrennt ist, beträgt

$$d_{n+1} + d_{n+2} + \dots$$

also

$$x_n = A_n - d_n.$$

Es liegen dann für jede Fraktion vier zusammengehörige Werte für Q, A, v und x vor, aus denen der Exponent k berechnet werden kann.

Eine Kontrolle über die ganze Versuchsreihe besteht übrigens darin, dass die Summe aller Alkoholmengen $d_1 + d_2 + \dots$ dem Alkoholgehalt entsprechen muss, welcher ganz am Anfang in den 500 cm^3 bestimmt wurde. Wegen unvermeidlichen Verlusten findet man meist etwas zu wenig.

Die so berechneten Werte für k sind völlig unabhängig voneinander. Die einzelnen Messfehler beziehen sich aber oft nur auf eine kleine Destillatmenge, so dass sie verhältnismässig gross erscheinen, und demzufolge weichen die einzelnen Werte leicht etwas voneinander ab. In dem Falle, dass sicher eine einzige Substanz neben Wasser vorliegt, wie etwa bei der Ermittlung der Werte für willkürlich gewählte, bestimmte Stoffe, ist es darum zweckmässiger, alle Resultate auf die ursprüngliche Quantität als Q -Wert zu beziehen, indem man die einzelnen Mengen der Fraktionen addiert und dazu den gesamten, jeweils schon verdampften Alkohol in die Rechnung einsetzt. Auf diese Weise sind die im folgenden angeführten Konstanten ermittelt.

Versuchsergebnisse.

Es wurden verdünnte Lösungen von verschiedenen Alkoholen in Konzentrationen von etwa $0,3\%$ und weniger der Destillation unterworfen und jeweils etwa 6 Fraktionen gewonnen, in welchen der Gehalt durch Titration mit Kaliumbichromat ermittelt wurde.

Bei der verwendeten Apparatur erwies sich der Exponent innerhalb der Versuchsfehler als konstant, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Die obere Kurve stammt aus einer Destillationseinrichtung von der üblichen Form, ohne Fraktionieraufsatz, die untere zeigt die Konstanz von k bei der Destillation mit Dampfaustritt durch die Mitte senkrecht nach unten. Als Abszisse ist die Destillatmenge, welche bereits überdestillierte, angegeben in Prozenten von der Gesamtmenge.

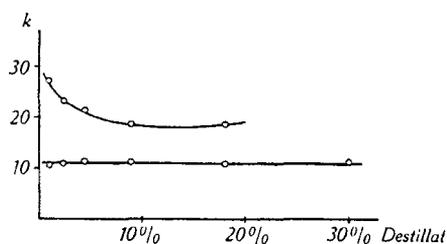


Fig. 2.

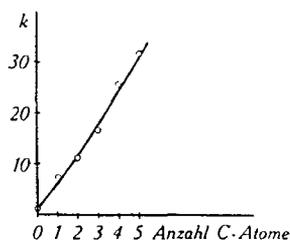


Fig. 3.

Der Wert der ersten Fraktion fiel oft aus dem Bereich der übrigen heraus und wurde darum nicht benützt. Die Ursache ist wohl die, dass zu Beginn der Destillation die Temperatur noch nicht gleichmässig eingestellt ist. Auch dürfte die anfänglich im Apparat vorhandene Luft eine Rolle spielen, ebenso diejenige Luft, welche vor dem Sieden in der Flüssigkeit gelöst war.

Die angeführten Werte für k sind Durchschnittswerte aus mehreren Destillationsversuchen, welche ihrerseits Mittelwerte aus den verschiedenen Fraktionen lieferten.

| Stoff | <i>k</i> |
|-----------------------|----------|
| Methanol | 7,5 |
| Äthanol | 11,0 |
| Propanol | 16,4 |
| n-Butanol | 25,9 |
| Amylalkohol | 31,9 |

Die graphische Darstellung zeigt, wie das zu erwarten ist, dass die Werte mit steigender Kohlenstoffzahl regelmässig zunehmen (vgl. Fig. 3). Die Reihe kann theoretisch mit der Kohlenstoffzahl 0 begonnen werden, d. h. mit Wasser. Für die Lösung von Wasser in Wasser sind keine Unterschiede zwischen beiden Komponenten vorhanden; sie destillieren beide gleich. Das Verhältnis in der Flüssigkeit und im Dampf ist also dasselbe, und damit wird

$$\frac{x}{A} = \frac{Q-v}{Q}$$

woraus sich für *k* der Wert 1 ergibt. Die Kurve verläuft auch tatsächlich durch den Punkt *k* = 1 für *C* = 0.

Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Zürich.

157. Zur Kenntnis der Triterpene

(40. Mitteilung)¹⁾

Über ein saures Oxydationsprodukt von Estern des Lupeols

von L. Ruzicka, H. Schellenberg und G. Rosenkranz.

(2. IX. 38.)

Vor kurzer Zeit haben wir über die endgültige Festlegung der Bruttoformel des Lupeols (C₃₀H₅₀O) sowie über die Resultate der Dehydrierung berichtet²⁾. Hier teilen wir einige Beobachtungen über die Oxydation von Estern des Lupeols mit Chromtrioxyd mit.

Heilbron, Kennedy und *Spring*³⁾ untersuchten das bei der Oxydation von Lupeol-acetat C₃₂H₅₂O₂ mit Chromtrioxyd in Eisessig in der Hitze entstehende neutrale Produkt und isolierten daraus ein bei 260—262° schmelzendes Keto-acetat C₃₂H₅₂O₃, das auch beim Ozonisieren des Lupeol-acetats entstand. Wir führten die gleiche Oxydation unter Anwendung von Chromtrioxyd nur unter wenig abweichenden Bedingungen aus, und erhielten dabei ebenfalls ein

¹⁾ 39. Mitt. Helv. **21**, 1371 (1938).

²⁾ Helv. **20**, 1564 (1937).

³⁾ Soc. **1938**, 329.