

(Aus dem Universitäts-Institut für Gerichtliche und Soziale Medizin  
Königsberg i. Pr. — Direktor: Professor *Nippe.*)

## Zur Methodik der Alkoholbestimmung.

Von  
Dr. R. M. Mayer,  
Assistenzarzt.

### I.

Die *Nicloux*sche Methode der quantitativen Alkoholbestimmung hat das Schicksal aller Methoden geteilt: sie wurde modifiziert, sobald ihre Mängel offenkundig wurden. *F. Schwarz*<sup>1</sup> hat 1927 in dieser Zeitschrift in einer umfassenden Literaturzusammenstellung über die einzelnen Alkoholbestimmungsmethoden auch die wichtigsten Modifikationen dieser Methode erwähnt und kritisch gewürdigt. Dabei empfahl er die Originalmethode unter Anwendung von Kontrolltitrationen und als Ergänzung die interferometrische Bestimmung.

Wenn sich neuerdings für die Original-Nicloux-Methode *T. Vasilin* und *N. Jonaid*<sup>2</sup> einsetzen, so erscheint dies nur dann verständlich, wenn diesen Autoren die neueren und neuesten beachtlichen Verbesserungen nicht bekannt waren. *H. Klauer*<sup>3</sup> empfiehlt bei großem Überschuß von Schwefelsäure in der Kälte zu arbeiten und den Überschuß an Bichromsäure jodometrisch zu bestimmen.

Analysen werden nicht mitgeteilt, doch konnten wir uns selbst schon vor seiner Veröffentlichung, dank seines Entgegenkommens, ein Manuskript seiner bereits als Vortrag bekannt gegebenen Arbeit zu überlassen, von der völlig hinreichenden Genauigkeit an Hand einiger orientierender Analysen überzeugen.

Die jodometrische Titration des Bichromsäureüberschusses geht auf *Bourcart* (vgl. *J. Jansch* a. a. O.) zurück. Sie ist bei großer Einfachheit sehr exakt, so daß sie sowohl in der Industrie zur Alkoholbestimmung für technische Zwecke von *Meyerfeld*<sup>4</sup> u. a., als auch zur Alkohol-Mikrobestimmung von *Widmark*<sup>5</sup> angewandt worden ist. Leider beschränkt die Notwendigkeit einer Torsionswaage die allgemeine Verbreitung dieser Mikromethode, die bei der Untersuchung im Blut Lebender zusammen mit genauer weiterer ärztlicher Untersuchung, überhaupt stets dann, wenn nur wenige Bluttröpfchen zur Verfügung stehen, den Vorzug verdient.

Die Oxydation in der Kälte zur Vermeidung von unvollständiger Oxydation zu Acetaldehyd und dadurch bedingten Fehlbestimmungen hat schon *Kohn-Abrest* (vgl. bei *Schwarz* a. a. O.) vorgeschlagen.

Restlose Oxydation des Alkohols zu Essigsäure beim Arbeiten in der Kälte wird aber erkaufte durch sehr langsames Fortschreiten der Umsetzung, so daß eine Bestimmung rund 2 Stunden in Anspruch nimmt.

Genauigkeit, Einfachheit und Kürze zusammen begründen den Wert einer Methode, wenn sie allgemeine Anwendung finden soll. Dies aber ist bei der großen Bedeutung der Alkoholuntersuchung für die gerichtsarztliche Praxis notwendig. In einer *wesentlichen* Zeitersparnis im Vergleich zu der von *Klauer* empfohlenen Arbeitsweise bei gleicher Genauigkeit und mindestens derselben Einfachheit erblicke ich die Berechtigung einer erneuten Modifikation.

#### *Entwicklung der Methode.*

Geht man von der Tatsache aus, daß die Oxydation von Alkohol zu Essigsäure durch Bichromsäure in der Kälte nur sehr langsam, dagegen bei 100° in kürzester Zeit erfolgt, so bedeutet die Kühlung des Reaktionsgemisches nur einen erzwungenen Umweg zur Vermeidung von Verlusten. Dieser Umweg wird erspart, wenn man sich statt der Schwefelsäure, bei der man die Regulierung der Reaktionswärme und damit den Reaktionsverlauf, wie besondere Versuche zeigten, nie völlig in der Hand hat, der *Phosphorsäure* bedient. Die Wärmetönung, welche beim Versetzen 85proz. Phosphorsäure ( $s = 1,70$ ) mit wäßriger Flüssigkeit auftritt, ist sehr gering. Ferner haben Versuche ergeben, daß ein  $2\frac{1}{2}$ facher Überschuß an Phosphorsäure gegenüber der gesamten übrigen Flüssigkeit genügt, alle Bichromsäure in Freiheit zu setzen und dadurch Alkohol quantitativ zu Essigsäure zu oxydieren. Mit der Bildung von Phosphin-oxyden ist bei der getroffenen Anordnung nicht zu rechnen, da primär keine Phosphinbildung erfolgt<sup>6</sup>.

#### *Arbeitsvorschrift und Analysenbeispiele.*

Der Analysergang gestaltet sich im einzelnen folgendermaßen:

In einen Erlenmeyer- oder Rundkolben (500—750 ccm) bringt man den berechneten Überschuß von 0,1 n-Kaliumbichromatlösung und setzt soviel Phosphorsäure zu, daß sie ungefähr das  $2\frac{1}{2}$ fache aller übrigen Flüssigkeit beträgt. Man erwärmt dieses Gemisch auf dem siedenden Wasserbad. Dann setzt man einen Kugel- oder Liebig-Kühler auf und verbindet durch gut sitzenden Kork. Die Verwendung von Schliffapparaten ist nicht unbedingt erforderlich. Durch den Kühler läßt man nun von oben aus einer Pipette die zu analysierende, gereinigte alkoholische Flüssigkeit eintropfen, und zwar ohne Verluste befürchten zu müssen so schnell, als es die maßanalytische Vorschrift erlaubt (d. i. innerhalb 60 Sek.). Dann spült man das Kühlerrohr mit 5—10 ccm dest. Wassers nach und schwenkt

das Reaktionsgemisch gründlich um. Hat man den Überschuß an Bichromatlösung nur gering gewählt, so beobachtet man schon nach Verlauf von längstens 1 Minute einen Farbumschlag nach hellgrün, welcher die Reduktion der Bichromsäure zu Chromi-Ion anzeigt. Nach dem beobachteten Farbumschlag läßt man noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad stehen, spült das Kühlerrohr noch einmal kurz mit dest. Wasser, kühlt den Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur ab und entfernt nunmehr den Kühler. Nach Zugabe von Kaliumjodid wartet man einige Minuten, verdünnt mit dest. Wasser entsprechend und titriert mit Thio-sulfat gegen Stärke als Indicator in der üblichen Weise. Der Umschlag erfolgt von blau nach smaragdgrün und ist sehr scharf.

Da man ohne Schwierigkeit 2 Analysen nebeneinander ansetzen kann, ist es möglich, beide Analysen in einer halben Stunde zu beenden. Die Resultate, welche ich auf diese Weise erhielt, stehen jenen der *Klauer*schen Modifikation nicht nach.

Eingemesene Alkoholmenge	Konzentration der Alkohol-lösung	Analyse nach <i>Klauer</i>	Fehler	Fehler	Bichrom-Phosphor-säure-Methode	Fehler	Fehler
mg	‰	mg	mg	%	mg	mg	%
2,45	0,49	.	.	.	2,38*	- 0,07	- 2,8
4,9	0,49	.	.	.	4,83*	- 0,07	- 1,4
4,9	4,9	4,9	± 0	± 0	4,9	± 0	0
9,8	4,9	10,0	+ 0,2	+ 2,0	9,7	- 0,1	- 1,0
14,7	4,9	14,7	± 0	± 0	14,6	- 0,1	- 0,7
19,6	4,9	19,7	+ 0,1	+ 0,5	19,6	± 0	0
24,5	4,9	24,8	+ 0,3	+ 1,2	24,2	- 0,3	- 1,2

#### *Fehlerquellen und Fehlergrößen.*

Es ist selbstverständlich, daß die Titration unter genauer Beachtung der Vorschriften der analytischen Chemie zu erfolgen hat. Es wird hier nur besonders aufmerksam darauf gemacht, daß reinstes, jodatfreies Kaliumjodid (Merck) verwendet werden muß und erst nach völliger Abkühlung des Reaktionsgemisches zugegeben werden darf. Die Menge Kaliumjodid soll stets annähernd dieselbe sein. Der Umschlagspunkt ist schärfer, wenn wenig Stärkelösung zugegeben wird.

Der durchschnittliche Fehler dieser Bestimmung ist  $\pm 0,1$  mg, bei Verwendung von Mikrobüretten noch kleiner. Bei den Analysen nach *Klauer* hatte der Fehler dieselbe Größenordnung.

Die Genauigkeit der Bestimmung wird also mit steigender Alkoholkonzentration bei gleichem Flüssigkeitsvolumen schnell zunehmen. Das notwendige Maß an Genauigkeit wird bei den praktisch vorkommenden Alkoholkonzentrationen in menschlichen Organen und Sekreten stets erreicht. Voraussetzung ist verlustlose Darstellung eines genügend gereinigten Substrates, wofür die mehrmalige Destillation über verschiedene Bodenkörper, zum Teil unter Anwendung von Wasserdampf,

\* Aus Mikrobürette titriert!

sich empfiehlt. Hierüber haben *Schwarz, Nicolai*<sup>7</sup>, *Klawer* u. a. das Notwendige bereits gesagt, so daß heute eine Auswahl an verlustfreien Reinigungsmethoden für jeden besonderen Fall zur Verfügung steht. Die vorliegenden Untersuchungen konnten daher von der Annahme, daß ein gereinigtes alkoholisches Substrat vorliegt, ausgehen. Die alkoholische Lösung wurde durch Einwägen absoluten (über Natriumamalgam getrockneten) Alkohols und entsprechendes Verdünnen bereitet oder es wurde die Darstellung wasserfreien Alkohols über Magnesiumäthylat von *G. Lund* und *J. Bjerrum*<sup>8</sup> benutzt.

## II.

### *Über Spezifität üblicher Bestimmungsmethoden und Möglichkeiten der Vereinfachung der Preglschen Mikroalkoxybestimmung.*

In diesem Zusammenhang erscheint es nicht überflüssig, auf die Spezifität der üblichen Alkoholbestimmungsmethoden einzugehen. Die hohen Anforderungen, welche gerade in der gerichtsmmedizinischen Praxis hier gestellt werden müssen, haben alle Autoren, welche auf diesem Gebiet arbeiteten, übereinstimmend hervorgehoben, und dasselbe kam auch auf der genannten Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche Medizin in der Diskussion zum Ausdruck.

Da die *Nicloux*-Methode und alle ihre Modifikationen unspezifisch sind, werden die so gefundenen Werte häufig interferometrisch kontrolliert. Aber auch die letzte Methode ist ganz unspezifisch und somit ist den so gewonnenen Resultaten nur dann Beweiskraft zuzumessen, wenn sie übereinstimmen. Anderenfalls glaubt *Luisa Kohberg*<sup>9</sup> auf jegliche forensische Auswertung verzichten zu müssen. Damit begibt man sich aber einer Entscheidungsmöglichkeit, die in solchen Fällen tatsächlich doch meist vorhanden ist. So gestattet die Einfachheit und Kürze und der geringe Bedarf an Material und gereinigtem Substrat bei der oben beschriebenen modifizierten Bichromatmethode *sehr genaue Mittelwertbestimmung* aller mit Wasserdampf bei saurer und alkalischer Reaktion flüchtiger, *leicht oxydierbarer* Substanzen.

Kombiniert man mit dieser Bestimmung eine Mikro-Alkoxybestimmung nach *Pregl*, wie sie etwa *Nicolai* (siehe oben) vorgeschlagen hat, so kommen unter diesen nur noch die flüchtige Alkyljodide bildende Substanzen in Betracht, und zwar neben Äthylalkohol hauptsächlich der Methylalkohol.

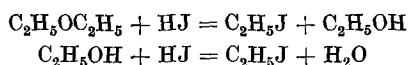
Es liegen wiederholte Angaben über physiologischen Äthylalkoholgehalt bei Tier und Mensch im Leben und nach dem Tode vor. Die meisten dieser Angaben stützen sich auf interferometrische oder Oxydationsmethoden. Erst in neuester Zeit berichten *A. Gettler* und *I. B. Niederl* (New York)<sup>10</sup> über quantitative mikroanalytische Bestimmungen kleinster Mengen physiologischen Äthylalkohols, den sie nach der Methode von *Pregl* als Silberiodid und auch direkt als Äthyljodid

unter Benutzung einer Kältemischung und gewisser Abänderungen zur Darstellung brachten. Sie gaben an, mit dieser Methode „eine unter 100° C flüchtige, in Wasser lösliche Äthoxylverbindung“ bis zu einer Konzentration von 0,01% erfassen zu können, nachdem sie mit „geeigneter Destillationsvorrichtung“ bis auf 0,2% das Destillat angereichert hatten.

In keinem Falle sind physiologische Konzentrationen gefunden worden in einer Höhe, welche die Bestimmung exogenen Alkohols stört.

Anders liegen die Dinge bei stark wirksamen Substanzen äußerlicher Herkunft, welche beim Menschen gleichfalls das Bild oder den Zustand einer Berauschtigkeit, der Bewußtlosigkeit und auch plötzlichen Tod hervorrufen können. Unter diesen Substanzen muß an erster Stelle an den Äther gedacht werden, der auf alle mögliche Weise von außen her zu Lebzeiten in den Organismus eingeführt worden sein konnte, der vor allem auch in manchen Gegenden des In- und Auslandes wie Schnaps getrunken wird, wobei mindestens vorübergehend beträchtliche Blutspiegelhöhe besteht, die bei akut eintretendem Tod nach *Nicloux*<sup>11</sup> und *Storm van Leeuwen*<sup>12</sup> in 100 ccm Blut 160—170 mg erreicht und in der Leiche einige Zeit erhalten bleiben dürfte; im Leben konnte *Nicloux* Äther bis zu 2 Stunden nach der Narkose im Blut nachweisen.

Äthyläther setzt sich unter den von *Zeissel* angegebenen und von *Pregl* übernommenen Reaktionsbedingungen mit Jodwasserstoffsäure nach folgenden Gleichungen um:



Somit kann Äther bei der *Pregl*-Bestimmung Alkohol vortäuschen. Er fälscht das Analysenergebnis um so beträchtlicher, als sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen 1 Mol. Äther zu 2 Mol. Äthyljodid bzw. 2 Mol. AgJ umsetzt.

Es zeigt sich aber der Wert einer Kombination mit einer Bestimmungsmethode *leicht* oxydabler Substanzen: denn Äther wird unter den von mir gewählten Reaktionsbedingungen von verdünnter Bichromsäure kaum angegriffen, jedenfalls aber nicht quantitativ oxydiert wie bei Anwendung der Original-*Nicloux*-Methode, nach der ihn *Storm van Leeuwen* (a. a. O. S. 84) aus Tierblut und -geweben zur Aufklärung seiner pharmakologischen Wirkung bestimmte. Somit wird der seltene Fall, daß die *Pregl*sche Alkoxybestimmung *höhere* Werte ergeben sollte als die Bichromatmethode auf Äther bzw. auf ein Alkohol-Äthergemisch im Destillat hinweisen. Ist aber der so gefundene Wert *niedriger* als der durch die Bichromatmethode angezeigte, so kann — vorausgesetzt, daß man sicher ist, richtig gearbeitet zu haben — Methylalkohol vorhanden sein. Dieser gibt nämlich mit verdünnter Bichromsäure unter den gewählten Reaktionsbedingungen (bei 100°) Kohlen-

säure\*, verbraucht also mehr Bichromat als Äthylalkohol, der unter gleichen Verhältnissen quantitativ zu Essigsäure oxydiert wird.

Zwar sollen in jedem Falle der quantitativen Bestimmung qualitative Proben vorhergehen; diese sind aber für so geringe Mengen Methylalkohol u. U. neben Äthylalkohol nicht einfach. Empfindlich ist der Nachweis des Methylalkohols auch neben anderen Alkoholen als Formaldehyd mit Morphinschwefelsäure und *Jansch*<sup>14</sup> hat diese Methode sogar zur annähernd quantitativen Bestimmung desselben ausgebaut. Doch muß in jedem Falle fraktioniert destilliert werden und auch dann empfiehlt sich noch vergleichendes Arbeiten, da nur Farbringe ganz bestimmter Tönung (blauviolett) beweisend sind.

Der von *Meyerfeld* eingeschlagene Weg der pyknometrischen Bestimmung von Äthyl-Methyl-Alkoholgemischen ist, wie er selbst sagt, bei so stark verdünnten Alkohollösungen, wie sie in der gerichtsmmedizinischen Praxis in Frage kommen, infolge der verschiedenen Kontraktion beider Alkohole mit Wasser nicht gangbar. (Außerdem muß zur Berechnung der Gesamtsauerstoffverbrauch des Alkoholgemisches bekannt sein.)

Auch der refraktometrischen Bestimmung von Äthylalkohol neben Methylalkohol, wie sie *Jansch* ausführte, kann nur unterstützende Bedeutung in der Gesamtanalyse beigemessen werden.

Einfach und zuverlässig scheint zwar die Bestimmung der verschiedenen Oxydationsprodukte von Äthylalkohol und Methylalkohol mit Bichromsäure, nämlich der Essigsäure und der Kohlensäure, zu sein. Kann man doch beide Säuren in vorgelegte, genau eingestellte Natronlauge überdestillieren und in 2 Stufen titrieren. Aber gerade dadurch wird die erstrebte Einfachheit und Schnelligkeit der Bichromatmethode zunichte, oder es leidet die Genauigkeit sehr wesentlich: denn das quantitative Abdestillieren der Essigsäure, deren titrimetrische Bestimmung zum quantitativen Alkoholnachweis schon *Subbotin*<sup>15</sup>, *Meyerfeld* u. a. vor langer Zeit herangezogen haben, ist umständlich und würde einer gleichzeitigen jodometrischen Bestimmung des Bichromatüberschusses eine ganz andere Deutung aufdrängen: durch das weitgehende Einengen und die damit verbundene Temperatursteigerung würden auch sehr schwer oxydable Substanzen oxydiert werden und teils Essigsäure, teils Kohlensäure geben. Wasserdampfdestillation führt nicht zu völligem Austreiben der Essigsäure, wie eigene Versuche zeigten und das Arbeiten im Vakuum macht die Methode nicht einfacher.

Die Schwierigkeiten werden am besten beleuchtet durch eine Arbeit von *R. Kuhn* und *F. L'Orsa*<sup>16</sup>, die mir nach Abschluß der eigenen Arbeit zur Kenntnis gekommen ist. Diese haben die Oxydation mit Chromsäure zu einer umfassenden analytischen Methode organischer Verbindungen und Radikale ausgebaut. Sie oxydieren in einer teureren und komplizierten Schliffapparatur im Sauerstoffstrom durch ein Gemisch von Schwefelsäure mit 5n-Chromsäure oder auch mit schmelzender Chromsäure. Sie haben eingehende Studien gemacht, unter welchen Bedingungen Essigsäure quantitativ destilliert werden kann und kommen dabei auf eine höhere Anzahl von Einzeldestillationen nach Zerstörung der überschüssigen Bichromsäure und nach Zusatz überschüssiger Phosphorsäure. Trotzdem ist der Endpunkt unscharf. Die Kohlensäure wird gravimetrisch bestimmt.

Somit bleibt die große Bedeutung des Prinzips der *Preglschen* Mikromethoxybestimmung neben der Bichromatmethode bestehen. Da man nach dem Vorgehen von *W. Küster* und *W. Maag*<sup>17</sup> unter geringer Ab-

\* *Blank* und *Finkensteiner*<sup>13</sup> fanden dies schon beim Behandeln mit 2n-CrO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Wärme.

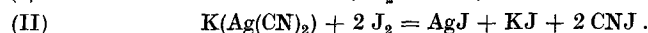
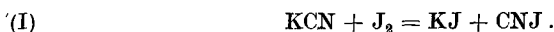
änderung Äthylalkohol neben Methylalkohol unter Benutzung der *Pregl*-Mikroapparatur als Trimethyl-Äthylammoniumjodid bzw. Tetramethylammoniumjodid direkt oder indirekt getrennt bestimmen kann, worüber Näheres in der Originalarbeit nachgelesen werden muß. Sie läßt sich aber auch, wenn solche Komplikationen nicht vorliegen, für gerichtsmedizinische Zwecke ohne Einbuße an Genauigkeit noch wesentlich vereinfachen. Man kann nämlich auf verschiedene Weise die Umsetzung zu Silberjodid titrimetrisch bestimmen und spart damit Exsikkator und Analysenwaage. Die sich dadurch ergebende Vereinfachung und Zeitersparnis dürfte wohl geeignet sein, diese Methode einer allgemeineren Anwendung in der gerichtsmedizinischen Praxis zuzuführen, als dies bisher der Fall ist.

Verschiedene Wege sind hier möglich. Den einen zeigte schon *G. Gregor*<sup>18</sup> bei der Makro-Methoxylbestimmung nach *Zeissel* im Jahre 1898. Er bestimmt nach Ausfällung, Abfiltrieren und Auswaschen des Silberjodidniederschlags den Überschuß vorgelegter, genau eingestellter, alkoholischer Silbernitratlösung nach der Methode von *Vollhard* (Rhodanidtitration mit Ferrisalz als Indikator). Ich erhielt so ebenso brauchbare Werte wie mit der Kochsalztitration, wobei Kaliumchromat vor sekundärem Natriumarsenat oder Fluorescein als Indikator den Vorzug verdient. Diese Titration verlangt jedoch vorherige Neutralisation der salpetersauren Silbernitratlösung.

Als großen Vorzug dieser Titrationsmethoden — die nicht schwieriger sind als eine Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* — möchte ich hervorheben, daß sie auch dann nicht versagen, wenn der Silberjodidniederschlag teilweise reduziert und somit gravimetrisch nicht mehr bestimmbar ist. Allerdings benötigt man eine eingestellte (etwa 0,24n) alkoholische Silbernitratlösung, deren Titer öfter kontrolliert werden muß.

Diese Unbequemlichkeit wird vermieden, wenn man nach dem Vorgehen von *Harry Bains*<sup>19</sup> den frischen, erschöpfend ausgewaschenen AgJ-Niederschlag in einem möglichst geringen Überschuß einer ammoniakalischen Cyankalilösung (13 g KCN, 5 ccm NH<sub>4</sub>OH 5%, Aqu. dest. ad 1000 ccm) komplex als K(Ag(CN)<sub>2</sub>) löst und mit 0,1-n-Jodlösung titriert.

Die Titration erfolgt in 2 Stufen; nur die 2. Stufe wird messend verfolgt, während in der 1. Stufe nur überschüssiges Cyankali gebunden wird.



Den Beginn der 2. Stufe erkennt man an einer leichten Opaleszenz, die von Spuren ausgeschiedenen Silberjodids herrührt. Man setzt dann Stärkelösung zu und titriert weiter bis zum Farbumschlag. Die zunehmende Ausfällung von AgJ stört die Erkennung des Farbumschlages kaum, wenn man durch Zufügen

von etwas Äther und kräftiges Schütteln das Zusammenballen und Absetzen des Niederschlages fördert. Der Berechnung der Silbersalzmenge liegt die Gleichung II zugrunde, aus der sich die Normalität von  $\text{Ag}^+$  zu  $\frac{1}{4}$  des Atomgewichtes ergibt und der Faktor für Alkohol berechnen läßt (Logarithmus · Faktor  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1,06109$ ; Faktor  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 11,511$ ), d. h. verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{n}{1}$ -Jodlösung gibt mit dem Faktor multipliziert den Alkohol in Milligrammen.

*Analysenbeispiel:* Eingemessen wurden 2 ccm einer 4,46promill. Alkohol-lösung = 8,9 mg  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  mit 6 ccm Jodwasserstofflösung ( $s = 1,96$ ) im *Pregl*schen Mikromethoxylapparat umgesetzt, als  $\text{AgJ}$  isoliert und in  $\text{KCN}$  gelöst.

In 2. Stufe titriert:

$$7,50 \text{ ccm Jodlösung (Titer } 0,101) = 0,7575 \text{ ccm } \frac{n}{1}$$

$$\log 0,7575 = 0,87938 - 1$$

$$+ \log \text{Faktor} = 1,06109$$

---


$$0,94047; \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 8,7 \text{ mg; Fehler } -0,2 \text{ mg.}$$

Die relative Fehlergröße liegt bei diesen titrimetrischen Bestimmungen ebenso wie bei der Wägung von  $\text{AgJ}$  bei  $-0,2$  bis  $-0,5$  mg  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Sie ist in erster Linie abhängig von der vollständigen Umsetzung des Alkohols zu Äthyljodid. Diese hat, da es sich um eine umkehrbare Esterifizierung handelt, nach dem Massenwirkungsgesetz zweierlei zur Voraussetzung: hohen Überschuß an Jodwasserstoffsäure (die Praxis hat gezeigt, daß ihre Konzentration nicht unter  $s = 1,7$  fallen darf) und kontinuierliche Beseitigung des Reaktionsproduktes. Da die Menge zugesetzter Jodwasserstoffsäure ( $s = 1,96$ ) aus verschiedenen Gründen nicht beliebig gesteigert werden kann, ist es fehlerhaft, wenn man viel von dem alkoholisch-wäßrigen Blutdestillat zur Analyse nimmt. Man engt vielmehr durch wiederholtes Destillieren soweit ein, bis man mit 1 ccm Destillat eine *Pregl*-Bestimmung durchführen kann. Über die zu erwartende Alkoholkonzentration, nach der sich die vorgelegte Menge alkoholischer Silbernitratlösung richtet, orientiert man sich schnell durch eine Bichromat-Phosphorsäurebestimmung. Das kontinuierliche Abdestillieren von gebildetem Äthyljodid verlangt auch einen Apparat, der in seinen Ausmaßen diesen Verhältnissen angepaßt ist. Wir sahen keine Veranlassung, von der *Pregl*schen Originalapparatur abzuweichen, nachdem sich herausgestellt hatte, daß der von *Nicolai* angegebene Rückflußkühler überflüssig ist. Dagegen hat sich ein verkürztes, kleines Thermometer bewährt. Es ragt mit seiner Kugel — durch einen seitlichen, knapp sitzenden Stutzen, in dem es durch übergezogenes Gummistück festsitzt — in das Innere des Reaktionskolbens und zeigt den Reaktionsfortgang an\*.

\* Über alle weiteren Erfordernisse bei dieser Reaktion, Verbesserungen usw. siehe *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl. Berlin: Julius Springer 1930.



*Zusammenfassung.*

1. Es wird eine Modifikation der *Nicloux*schen Alkoholbestimmung angegeben: Alkohol wird durch Bichromsäure bei 100° zu Essigsäure oxydiert. Die Bichromsäure wird mit konz. Phosphorsäure aus Kaliumbichromat in Freiheit gesetzt. Den Überschuß an unverbrauchter Bichromsäure titriert man mit Thiosulfat zurück.

2. Es wird die Spezifität üblicher Alkoholbestimmungsmethoden diskutiert und die Anwendung dieser nur 1/2 Stunde beanspruchenden Modifikation der *Nicloux*-Methode zusammen mit der *Pregl*schen Mikro-Alkoxybestimmung am gereinigten Destillat empfohlen. Es ist auch letztere für Äthylalkohol nicht streng spezifisch und gibt u. a. mit Methylalkohol und Äther, mit welchen in der forensischen Praxis zu rechnen ist, Umsetzungen, unterscheidet sich hierin aber erkennbar von der Bichrom-Phosphorsäuremethode.

3. Es werden zur Vereinfachung der *Pregl*-Bestimmung Titrationsmethoden an Stelle der Wägung vorgeschlagen, wie sie zur Bestimmung von Silbersalzen in der analytischen Chemie teils lange bekannt, teils neuerdings eingeführt sind.

---

**Literaturverzeichnis.**

- <sup>1</sup> Dtsch. Z. gerichtl. Med. **10**, 377 (1927). — <sup>2</sup> Ebendort **16**, 328 (1931) (Ref.). — <sup>3</sup> Ebendort **17**, 89 (1931). — <sup>4</sup> Chem.-Ztg **37**, 649 (1913). — <sup>5</sup> Biochem. Z. **131**, 473 (1922). — <sup>6</sup> *Houben*, Die Methoden der organischen Chemie. **2**. — <sup>7</sup> Dtsch. Z. gerichtl. Med. **11**, 134 (1928). — <sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 210 (1931). — <sup>9</sup> Dtsch. Z. gerichtl. Med. **15**, 75 (1930). — <sup>10</sup> Z. angew. Chem. **44**, 457 (1931) (Ref.). — <sup>11</sup> Les anesthésiques généraux. Paris 1908. Ref. Handbuch der experimentellen Pharmakologie. **1908**. — <sup>12</sup> Arch. f. Physiol. **165**, 84, 594 (1916). — <sup>13</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1326 (1906). — <sup>14</sup> Vjschr. gerichtl. Med. **62**, 1 (1921). — <sup>15</sup> Z. biol. Chem. **7**, 361 (1871); zit. nach *Nikolai*. — <sup>16</sup> Z. angew. Chem. **44**, Nr 41, 847 (1931). — <sup>17</sup> Hoppe-Seylers Z. **127**, 190 (1923). — <sup>18</sup> Mh. Chem. **19**, 116 (1898). — <sup>19</sup> J. chem. Soc. Lond. 2037 (1929); zit. nach *Schuleck*, Mikrochem. **1930**, 260.
-