

(Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin und Kriminalistik der Medizinischen Akademie Danzig. — Leiter: Prof. Dr. med. Dr. jur. *Otto Schmidt*.)

## Die Trennung von Methyl- und Äthylalkohol durch Dichte- und Gefrierpunktsbestimmung.

Von  
**O. Schmidt.**

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. August 1943.)

Bei dem uncharakteristischen Sektionsbefund einer Methyl- und Äthylalkoholvergiftung und den von anderen Krankheiten oder Vergiftungen schwer abzugrenzenden klinischen Erscheinungen liegt das Hauptgewicht bei der Klarstellung solcher Fälle auf dem chemischen Nachweis.

Zum qualitativen Nachweis von Methylalkohol sind zahlreiche Reaktionen vorgeschlagen worden, von denen die meisten auf der Überführung des Methylalkohols in Formaldehyd beruhen, das durch Oxydation mit Kaliumbichromat oder Permanganat erhalten wird. Andere Nachweisverfahren arbeiten mit der Bildung charakteristischer Fällungen, z. B. Methylurethan (Schmelzpunkt 57—58°), p-Nitrobenzoesäure-Methylester (Schmelzpunkt 67°) oder p-Brombenzoesäure-Methylester (Schmelzpunkt 77—78°). Eine charakteristische Krystallform zeigt das Kondensationsprodukt mit Dimethyldihydroresorcin.

Besonders wichtig ist, da Methylalkohol meist mit äthylalkoholischen Getränken genossen wird, der Nachweis und die quantitative Bestimmung desselben neben Äthylalkohol. Die vorgeschlagenen chemischen Methoden sind umständlich und führen außerdem nur schwer zu einer exakten Trennung der beiden Alkohole. Für gewisse Aufgaben hat sich am besten ein von *Lange* und *Reif* ausgearbeitetes refraktometrisches Verfahren bewährt. Es kann alle Vorteile, die ein physikalisches Nachweisverfahren bietet, für sich in Anspruch nehmen: Exaktheit, Empfindlichkeit, Übersichtlichkeit, Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung bei schonender Handhabung des Untersuchungsmaterials. Es beruht auf dem unterschiedlichen Brechungsvermögen von Methyl- und Äthylalkohol, das mit dem *Zeiss*schen Eintauchfraktometer bestimmt wird. Dieses Verfahren ist jedoch nur bei einem 50proz. Gesamtalkoholgehalt der wässerigen Lösung anwendbar. Für geringere Konzentrationen ist die Methode nicht ausgearbeitet. Bei der Bearbeitung von Blut, Leichenteilen oder minimalen Tatortspuren wird sich jedoch ein ausreichendes 50proz. alkoholisches Destillat nur selten gewinnen lassen.

Aus geringen alkoholischen Gesamtkonzentrationen läßt sich die quantitative Trennung von Methyl- und Äthylalkohol durch Bestimmung der Dichte und des Gefrierpunktes errechnen. Das Verfahren bietet alle Vorzüge, welche die physikalischen Methoden vor den chemischen auszeichnen. Durch die Dichte der Lösung wird der Gesamtalkoholgehalt, durch die Lage des Gefrierpunktes das Verhältnis der beiden Alkoholanteile bestimmt. Aus diesen beiden Werten läßt sich der prozentuale Methylalkoholgehalt berechnen.

#### *Die Gefrierpunktserniedering.*

Lösungen gefrieren bekanntlich bei einer tieferen Temperatur als das reine Lösungsmittel. Bei nicht allzu hohen Konzentrationen ist die Gefrierpunktserniedering dem Gehalt an gelöster Substanz proportional. Als „reduzierte Gefrierpunktserniedering“ bezeichnet man den Schmelzpunkt, den 1 g der gelösten Substanz in 100 g Lösungsmittel hervorbringt. Die reduzierte Gefrierpunktserniedering ist, wie *Raoult* (1882) nachgewiesen, dem Molekulargewicht der gelösten Substanz umgekehrt proportional. Auf dieser Erkenntnis beruht die vorzugsweise Verwendung der Kryoskopie für die Bestimmung von Molekulargewichten. *Van't Hoff* (1887) hat die Gesetzmäßigkeit der Gefrierpunktserniedering verdünnter Lösungen in dem Satz zusammengefaßt, daß die Erniedering des Gefrierpunktes der Anzahl der in der Raumeinheit gelösten Grammoleküle der gelösten Substanz proportional ist. Ein Grammolekül eines jeden Stoffes enthält gleichviel Moleküle. Die Erniedering des Gefrierpunktes ist demnach von der Art der gelösten Substanz unabhängig. Ein Grammolekül Substanz in 100 g Wasser gelöst, ergibt einen konstanten und allein von dem Lösungsmittel abhängigen Gefrierpunkt. Dieser liegt bei wässerigen Lösungen bei  $-18,5^{\circ}$ . Einw. Mol. Methyl- oder Äthylalkohol in 100 g Wasser würde den Gefrierpunkt demnach um  $18,5^{\circ}$  erniedrigen. Das Molekulargewicht von Methylalkohol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) beträgt 29, das von Äthylalkohol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) 46. 29 g Methylalkohol oder 46 g Äthylalkohol in 100 g Wasser haben theoretisch den gleichen Gefrierpunkt ( $18,5^{\circ}$ ). 1 g wässrige Methylalkohollösung ergibt den Gefrierpunkt  $\frac{18,5}{29} = 0,6379^{\circ}$ . Der reduzierte Gefrierpunkt von Äthylalkohol (1 g in 100 g Wasser) liegt bei  $\frac{18,5}{46} = 0,40217^{\circ}$ .

Es gilt die allgemeine Formel  $\vartheta = C \cdot \frac{a}{M}$  und dementsprechend  $M = C \frac{a}{\vartheta}$ ;  $M$  bedeutet das Molekulargewicht des gelösten Stoffes oder bei mehreren gelösten Stoffen das mittlere Molekulargewicht.  $C$  ist die Konstante für wässrige Lösungen = 18,5;  $a$  ist die Menge der gelösten Substanz (in Gramm) in 100 g Wasser (Gewichtsprozent),  $\vartheta$  ist die gefundene Gefrierpunktserniedering. Die Molekulargewichte von Methyl-

und Äthylalkohol weichen stark voneinander ab. Die Kryoskopie ist daher für die quantitative Trennung dieser beiden forensisch ganz außerordentlich wichtigen Substanzen besonders geeignet.

Für die Berechnung der prozentualen Anteile gelten folgende Überlegungen:  $m$  sei der Gehalt der wässrigen Lösung an Methylalkohol (g%) und  $x$  der prozentuale Anteil (g%), den der Methylalkohol zur Gesamtalkoholmenge einnimmt, dann ist  $\frac{a}{m} = \frac{100}{x}$ ;  $x$  entsprechend  $= \frac{100 \cdot m}{a}$ .

Für wässrige Mischlösungen gelten die Beziehungen:

$$[(a - m) \cdot 0,40217] + (m \cdot 0,6379) = \vartheta$$

$$0,6379 \cdot m - 0,40217 \cdot m = \vartheta - 0,40217 \cdot a$$

$$m = \frac{\vartheta - 0,40217 a}{0,2357} \quad \text{oder} \quad a \left( \frac{\vartheta}{a} - 0,40217 \right)$$

In die obere Gleichung eingesetzt, ergibt sich für

$$x = \frac{\left( \frac{\vartheta}{a} - 0,40217 \right) \cdot 100}{0,2357} \quad \text{oder} \quad x = \frac{\left( \frac{\vartheta}{a} - 0,402 \right) \cdot 420}{\underline{\underline{\quad}}}$$

Gefrierpunktsbestimmungen werden in dem von *Beckmann* angegebenen Apparat vorgenommen. Die Kühlung erfolgt in dem äußeren Mantel durch eine Kältemischung aus 4 Teilen fein zerstoßenen Eises und eines Teiles Kochsalz. Einige Modelle verwenden zur Kälteerzeugung Äther, der im Vakuum verdampft wird. Die Unterkühlung soll nur wenig unterhalb (etwa 1°) des Gefrierpunktes liegen. Die zu messende Lösung, die von der Kältemischung durch einen Luftmantel getrennt ist, und in die ein empfindliches *Beckmann*-Thermometer hineinragt, kann man nach erfolgter Unterkühlung durch Impfen mit einigen Eiskristallen zum Erstarren bringen. Hierdurch tritt eine wesentliche Änderung der Konzentrationsverhältnisse nicht ein. Im Augenblick des Gefrierens steigt das Thermometer schnell an und stellt sich auf einen höchsten Punkt, den Gefrierpunkt, ein, von dem es langsam wiederum abfällt. Nach dem Auftauen läßt sich der erhaltene Wert jederzeit durch eine erneute Untersuchung überprüfen. Die Meßgenauigkeit reicht in die 3. Dezimale.

Für höhere Konzentrationen ist das Verfahren nicht anwendbar. Reiner Methylalkohol erstarrt bei  $-97,8^\circ$ , wasserfreier Äthylalkohol bei  $-115,5^\circ$ . In konzentrierten Lösungen wird das Verhalten noch außerdem dadurch kompliziert, daß man nicht mehr zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff unterscheiden kann. Zu beachten ist ferner daß Elektrolyte eine höhere Gefrierpunktserniedering haben, als ihnen aus dem Molekulargewicht zukommt. Ihre Moleküle sind dissoziiert,

die Zahl der gelösten Teilchen entsprechend erhöht. Alkohole sind in wässrigen Lösungen nicht hydrolytisch gespalten. Sie leiten den elektrischen Strom nicht.

In verdünnten wässrigen methyl- und äthylalkoholischen Lösungen wurden die in Tab. 1 und 2 erhaltenen Gefrierpunkte erhalten. Die Alkoholkonzentrationen wurden durch Zugabe jeweils gleicher Mengen wasserfreier Alkohole (18°) zu 25 ccm bzw. 10 ccm Wasser (20°) erhalten. Die Werte sind in Gewichtsprozent umgerechnet.

Tabelle 1. Gefrierpunktsbestimmung äthylalkoholischer Lösungen

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	Gewichts- %	Gefrierpunkt $\theta$
1	10 ccm Wasser (20°) + 0,25 ccm Äthylalkohol (18°)	2,12	= 0,810°
2	10 ccm Wasser (20°) + 0,50 ccm Äthylalkohol (18°)	3,96	= 1,608°
3	10 ccm Wasser (20°) + 0,75 ccm Äthylalkohol (18°)	5,94	= 2,383°
4	10 ccm Wasser (20°) + 1,00 ccm Äthylalkohol (18°)	8,02	= 3,181°
5	10 ccm Wasser (20°) + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°)	9,85	= 3,941°
6	10 ccm Wasser (20°) + 1,50 ccm Äthylalkohol (18°)	11,56	= 4,771°
7	10 ccm Wasser (20°) + 1,75 ccm Äthylalkohol (18°)	13,25	= 5,531°
8	10 ccm Wasser (20°) + 2,00 ccm Äthylalkohol (18°)	14,85	= 6,391°
9	10 ccm Wasser (20°) + 2,25 ccm Äthylalkohol (18°)	16,42	= 7,221°
10	10 ccm Wasser (20°) + 2,50 ccm Äthylalkohol (18°)	17,9	= 8,091°

Tabelle 2. Gefrierpunktsbestimmung methylalkoholischer Lösungen.

Nr.	Zusammensetzung der Lösung	Gewichts- %	Gefrierpunkt $\theta$
1	25 ccm Wasser (20°) + 0,25 ccm Methylalkohol (18°)	0,86	= 0,777°
2	25 ccm Wasser (20°) + 0,50 ccm Methylalkohol (18°)	1,68	= 1,250°
3	25 ccm Wasser (20°) + 0,75 ccm Methylalkohol (18°)	2,5	= 1,718°
4	25 ccm Wasser (20°) + 1,00 ccm Methylalkohol (18°)	3,3	= 2,192°
5	25 ccm Wasser (20°) + 1,25 ccm Methylalkohol (18°)	4,1	= 2,662°
6	25 ccm Wasser (20°) + 1,50 ccm Methylalkohol (18°)	4,9	= 3,153°
7	25 ccm Wasser (20°) + 1,75 ccm Methylalkohol (18°)	5,65	= 3,620°
8	25 ccm Wasser (20°) + 2,00 ccm Methylalkohol (18°)	6,4	= 4,068°
9	25 ccm Wasser (20°) + 2,25 ccm Methylalkohol (18°)	7,15	= 4,523°
10	25 ccm Wasser (20°) + 2,50 ccm Methylalkohol (18°)	7,88	= 5,003°
11	25 ccm Wasser (20°) + 2,75 ccm Methylalkohol (18°)	8,62	= 5,458°
12	25 ccm Wasser (20°) + 3,00 ccm Methylalkohol (18°)	9,30	= 5,971°
13	25 ccm Wasser (20°) + 3,25 ccm Methylalkohol (18°)	10,02	= 6,453°
14	25 ccm Wasser (20°) + 3,50 ccm Methylalkohol (18°)	10,7	= 6,978°
15	25 ccm Wasser (20°) + 3,75 ccm Methylalkohol (18°)	11,35	= 7,401°
16	25 ccm Wasser (20°) + 4,00 ccm Methylalkohol (18°)	12,05	= 7,908°
17	25 ccm Wasser (20°) + 4,25 ccm Methylalkohol (18°)	12,7	= 8,383°
18	25 ccm Wasser (20°) + 4,50 ccm Methylalkohol (18°)	13,35	= 8,993°
19	25 ccm Wasser (20°) + 4,75 ccm Methylalkohol (18°)	14,0	= 9,663°
20	25 ccm Wasser (20°) + 5,00 ccm Methylalkohol (18°)	14,62	= 10,153°
21	25 ccm Wasser (20°) + 5,25 ccm Methylalkohol (18°)	15,24	= 10,693°
22	25 ccm Wasser (20°) + 5,50 ccm Methylalkohol (18°)	15,85	= 11,283°

In Abb. 1 sind die Gefrierpunkte in ein Koordinatensystem eingezeichnet. Die ausgezogene Linie gibt die für Äthylalkohol, die gestrichelte die für Methylalkohol errechneten Werte wieder. Die angegebenen Punkte sind die gefundenen Werte. Bis 10 Gewichtsprozent liegen die gefundenen und errechneten Werte sowohl beim Äthyl- als auch Methylalkohol in guter Übereinstimmung. In höheren Konzentrationen folgen die Mischungen dem *van't Hoff'schen* Gesetz nicht mehr. Sie gefrieren bei tieferen Temperaturen.

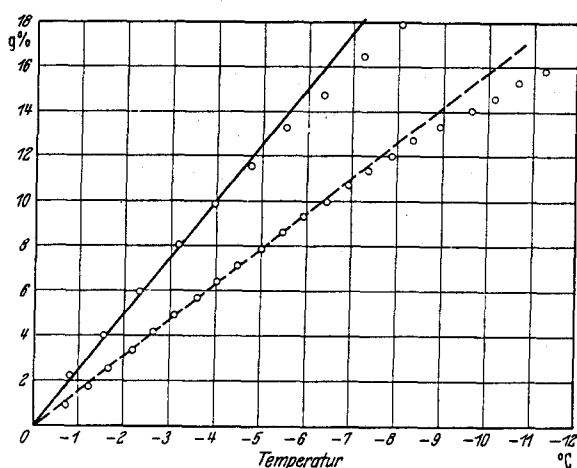


Abb. 1.

Mischungen aus Methyl- und Äthylalkohol folgen dem *van t'Hoff'schen* Gesetz und gestatten bei entsprechend niedriger Gesamtkonzentration die Berechnung ihrer prozentualen Anteile. In Tab. 3 sind die errechneten und gefundenen Gefrierpunkte und Methylalkoholanteile von Mischlösungen angegeben. Die Werte liegen in guter Übereinstimmung. Die Meßgenauigkeit ist bei einer Fehlergrenze von etwa 2—3% eine durchaus brauchbare.

*Die Dichte der Lösungen.*

In der Gleichung  $x = \left( \frac{\vartheta}{a} - 402 \right) \cdot 420$  wird  $\vartheta$  experimentell ermittelt. Um  $x$  zu berechnen, muß der Wert von  $a$  bekannt sein. Er bedeutet die Gesamtalkoholkonzentration (in g%) der wässerigen Lösung.  $a$  läßt sich aus der Dichte der Lösung berechnen. Dichte nennt man die in der Volumeneinheit (Kubikzentimeter) enthaltene Masse (in Gramm). Die Dichte wird demnach durch das Verhältnis von Masse zur Raumeinheit  $\left( \frac{\text{g}}{\text{ccm}} \right)$  angegeben. Methyl- und Äthylalkohol haben ein annähernd gleiches spezifisches Gewicht. Dieses liegt bei wasserfreiem

Tabelle 3. Untersuchung methyl- und äthylalkoholischer Lösungen.

Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Gesamt- alkohol- gehalt in g %	Gefrierpunkt			Methylalkoholgeh. (des Gesamtalkoh)		
			berech- net	gefun- den	Dif- ferenz	berech- net	gefun- den	I fe
1	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g . . . . .	4,10	1,648	1,658	0,010	0	0	0
2	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 0,25 ccm Methyl- alkohol (18°) = 0,198 g . . . . .	4,88	2,156	2,145	0,011	16,7	15,6	1.
3	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 0,50 ccm Methyl- alkohol (18°) = 0,396 g . . . . .	5,65	2,656	2,625	0,031	28,6	26,5	2.
4	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 0,75 ccm Methyl- alkohol (18°) = 0,594 g . . . . .	6,41	3,139	3,128	0,011	37,5	36,1	1.
5	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 1,00 ccm Methyl- alkohol (18°) = 0,793 g . . . . .	7,16	3,624	3,599	0,025	44,5	42,0	2.
6	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 1,25 ccm Methyl- alkohol (18°) = 0,991 g . . . . .	7,88	4,103	4,084	0,019	50,5	48,7	1.
7	25 ccm Wasser (20°) = 23,109 g + 1,25 ccm Äthylalkohol (18°) = 0,989 g + 1,50 ccm Methyl- alkohol (18°) = 1,189 g . . . . .	8,61	4,570	4,566	0,004	54,5	53,7	0.

Methylalkohol bei 0,793 (18°) und Äthylalkohol bei 0,7911 (18°). Wässrige alkoholische Lösungen sind jedoch durch eine Volumenverkleinerung ausgezeichnet. 52 ccm Äthylalkohol und 48 ccm Wasser ergeben beispielsweise bei 20° nicht 100 ccm, sondern nur ein Volumen von 96,3 ccm.

Über die Dichtegrade wässriger Lösungen von Methyl- und Äthylalkohol liegen tabellenmäßige Angaben vor. Die Messungen von *Doroszewski* und *Roschdestwenski* (Methylalkohol) und die Werte der Kaiserlichen Normaleichungskommission (für Äthylalkohol) sind in Tab. 4 für die unteren Konzentrationsbereiche wiedergegeben. Aus ihr ist ersichtlich, daß in der Größenordnung bis 10% nur geringe Abweichungen vorliegen. Bei höheren Konzentrationen weichen die Werte der beiden alkoholischen Lösungen stark voneinander ab. Bei 50% wässrigen Mischungen zeigen sich jedoch wiederum gut übereinstimmende Werte.

Für die Gefrierpunktsmessung ist dieser Bereich jedoch nicht verwertbar. In Abb. 2 sind die Dichtegrade der unteren Konzentrationsbereiche für Methyl- und Äthylalkohol und die errechneten Mittelwerte eingezeichnet. Aus ihr läßt sich bei gegebener Dichte die Gesamtalkoholkonzentration ( $a$ ) entnehmen. Für die Untersuchung ist etwa eine 4—8proz. Gesamtalkoholkonzentration der günstigste Meßbereich. Die spezifischen Gewichte der wässrigen alkoholischen Lösung zeigen in diesem Bereich keine wesentlichen Abweichungen. Die Gefrierpunktserniedrigung folgt dem *van t'Hoffschen* Gesetz und ergibt genügend weit auseinanderliegende Werte, die sich auf der Skala eines *Beckmann-Thermometers* ablesen lassen.

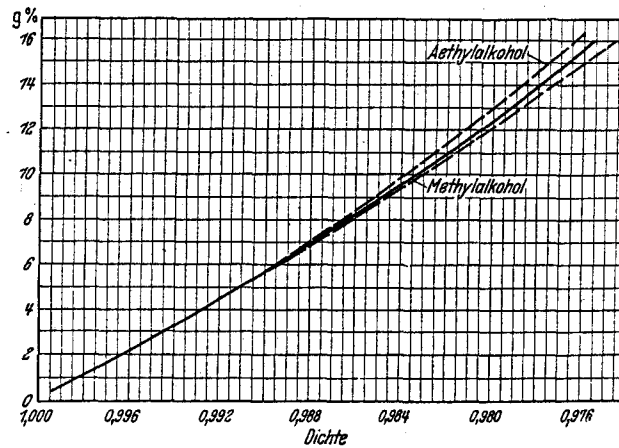


Abb. 2.

Enthält die zu untersuchende wässrige Lösung einen höheren Alkoholgehalt, was bei der Verarbeitung von Blut oder Leichenorganen nur selten der Fall sein wird, so ist sie durch Zusatz von destilliertem Wasser auf den Dichtebereich von 0,9865—0,9930 einzustellen. Sind Lösungen dieser Konzentration nicht zu erreichen, dann kann man durch erneute Destillation eine angereicherte Lösung zu gewinnen suchen. Für die Ausführung der Gefrierpunktserniedrigung genügt, ohne daß man zu besonderen Hilfsmaßnahmen greift, ein Volumen von 10 ccm.

Dichtebestimmungen lassen sich auf verschiedene Weise vornehmen. Am meisten gebraucht sind Pyknometer. Die Meßgenauigkeit ist bei Gefäßen größeren Rauminhalts entsprechend erhöht. Die gebräuchlichsten Pyknometer haben einen Fassungsraum von 50, 25, 15 und 10 ccm. Zu ermitteln sind das Leergewicht, das Gewicht des bis zur Marke mit destilliertem Wasser (15°) gefüllten Gefäßes und das Gewicht des alkoholischen Gemisches bei 15°. Die Temperaturen sind genau einzuhalten. Das Gewicht des destillierten Wassers in Gramm ent-

Tabelle 4.

Gegenüberstellung der Dichte von Methyl- und Äthylalkoholwassergemischen nach Gewichtsprozenten ( $D_{15}^{15}$ ).

Methylalkohol: Nach *A. Doroszewski* u. *M. Roschdestwenski*, Chem. Zbl. 1, 154 (1910).

Äthylalkohol: Berechnet von der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission nach den Beobachtungen von *Mendeleef*. (*Londolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1905. S. 358, Tab. 124a.)

g %	Methylalkohol $D_{15}^{15}$	Äthylalkohol $D_{15}^{15}$	Differenz: Methyl-Äthylalkohol	Mittelwert $D_{15}^{15}$
1	0,99814	0,99812	0,00002 +	0,99813
2	630	630	000	630
3	457	454	003 +	455
4	285	204	001 +	284
5	116	120	004 —	118
6	0,98950	0,98863	0,00013 —	0,98956
7	787	812	025 —	800
8	633	667	034 —	650
9	480	528	052 —	506
10	327	393	066 —	360
11	0,98179	0,98262	0,00083 —	0,98221
12	031	135	104 —	083
13	0,97887	010	123 —	0,97949
14	745	0,97888	143 —	817
15	603	768	165 —	686
16	0,97462	0,97648	0,00186 —	0,97555
17	322	528	206 —	425
18	181	408	227 —	295
19	040	287	247 —	164
20	0,96899	164	265 —	032
21	0,96758	0,97040	0,00282 —	0,96899
22	617	0,96913	296 —	765
23	476	783	307 —	630
24	335	650	315 —	493
25	192	513	321 —	354
30	0,95449	0,95770	0,00321 —	
40	0,93802	0,93973	0,00171 —	
50	0,91932	0,91865	0,00033 +	
60	0,89859	0,89604	0,00255 +	
70	0,87584	0,87265	0,00319 +	
80	0,85122	0,84852	0,00270 +	
90	0,82468	0,82304	0,00164 +	
100	0,79647	0,79425	0,00222 +	

spricht dem Gefäßvolumen in Kubikzentimeter. Das Gewicht der alkoholischen Mischung dividiert durch das Gewicht des destillierten Wassers ergibt die Dichte der alkoholischen Lösung.



Andere Meßmethoden beruhen auf der Gewichtsabnahme eintauchen-der Körper. Ein schnelles und bequemes Arbeiten gestattet die *Mohr*-sche Waage. Aräometer, die ein schnelles Ablesen ermöglichen, verlangen ein recht großes Ausgangsvolumen. Als orientierende Hilfsmittel sind sie von Wert.

#### *Der Untersuchungsgang.*

Die Isolierung von Methyl- und Äthylalkohol wird durch Destillation nach einem von *H. Jantsch* angegebenen Verfahren vorgenommen. 1000—2000 g Leichenteile werden zerkleinert und nach Ansäuern mit Weinsäure anhaltend im Dampfstrom destilliert. Je nach der Menge des Untersuchungsmaterials betrage das Destillat 500—1500 ccm. Es wird oftmals redestilliert, wobei immer gegen 60% übergetrieben werden, bis man schließlich ein Enddestillat von etwa 4—8 g% erhält. Zunächst destilliert man bei schwefelsaurer Reaktion. Das Destillat ist immer von reichlich ausgeschiedenen Fettsäuren trübe. Diese werden durch Filtration entfernt und erneut destilliert, bis das Destillat klar erscheint. Hiernach wird, um saure flüchtige Bestandteile zurückzuhalten, die Destillation bei alkalischer Reaktion fortgesetzt. Ist die Flüssigkeit auf etwa 100 ccm eingeeengt, so setzt man, um Aldehyde und Glycerin zu oxydieren, einige Tropfen Lauge und Silbernitrat hinzu. An der Schlierenbildung der letzten Destillation kann man ungefähr abschätzen, ob viel oder wenig Alkohol vorhanden ist und stellt danach die Menge des letzten Destillats ein. An diesem Enddestillat wird in der angegebenen Weise die Dichte bestimmt und hieraus der Gesamtalkoholgehalt aus Tab. 4 oder Abb. 2 abgelesen. Durch Verdünnen mit destilliertem Wasser oder erneute Destillation läßt sich eine Gesamtalkoholkonzentration von etwa 4—8 g% gewinnen, deren Dichte exakt bestimmt werden muß. Aus ihr ergibt sich der Wert von *a*. Durch Gefrieren dieser Lösung erhält man den Gefrierpunkt  $\vartheta$ . Aus diesen beiden Werten läßt sich der prozentuale Methylalkoholgehalt der beiden Alkohole nach der Gleichung  $\left(\frac{\vartheta}{a} - 402\right) \cdot 402$  berechnen.

#### **Literaturverzeichnis.**

*Doroszewski, A.*, u. *M. Roschdestwenski*, Chem. Zbl. 1, 154 (1910). — *Jantsch, H.*, Vjschr. gerichtl. Med., III. F. 62, 1 (1921). — *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen. — *Lange, W., G. Reif*, Z. Unters. Lebensmitt. 41, 216 (1921). — *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie 7, 549 u. 1, 651 (1931). — *Wagner, B.*, u. *E. Evers*, Z. Unters. Nahrsg- u. Genußmittel 26, 3010 (1913).