

(Aus dem Gerichtlich-medizinischen Institut der Universität Zürich.
Direktion: Prof. Dr. *H. Zangger*.)

Die physikalische Chemie der Destillation bei der forensischen Alkoholbestimmung.

Von

Ing. Chemiker Dr. **S. Wehrli**,
chemischer Oberassistent am Institut.

Mit 3 Textabbildungen.

Bei der forensischen Untersuchung von Organmaterial wird der Alkohol durch Destillation abgetrennt und durch Titration mit einem Oxydationsmittel sowie mit Hilfe des Brechungsexponenten bestimmt. Die Bestimmung des letzteren erfolgt in unserem Institut ausschließlich mit Hilfe des Interferometers. Erfahrungsgemäß genügt eine einzige Destillation nicht, sondern der Alkohol muß ein erstes Mal aus dem Untersuchungsmaterial herausgenommen und nachher noch in zwei weiteren Destillationen gereinigt werden. Es ist auch dann noch möglich, daß er fremde Begleitstoffe enthält, welche allerdings dadurch erkennbar sind, daß das Resultat der chemischen Bestimmung dem Brechungsindex nicht entspricht. Unser Institut gibt kein Resultat ab, bei dem die Mikrotitration mit Chromsäure nicht innerhalb gewisser Grenzen mit der Messung im Interferometer übereinstimmt.

Durch praktische Kontrollversuche sind die verschiedenen Verfahren ausprobiert worden. Im folgenden wird dagegen rein theoretisch abgeleitet, was für Voraussetzungen zu einer korrekten Destillation gehören und welches die günstigsten Bedingungen sind. Die Schlußfolgerungen stimmen grundsätzlich mit den üblichen Untersuchungsvorschriften überein, aber es erscheint vor allem in Anbetracht der rechtlichen Konsequenzen, welche aus den Bestimmungen von Alkohol gezogen werden, doch nicht müßig, die Methode auch von dieser Seite zu überprüfen.

Der Zweck der Destillation ist eine möglichst weitgehende Trennung des Alkohols von allen übrigen Stoffen, welche im Rückstand bleiben sollen. Sie geschieht praktisch immer in einem gewöhnlichen Siedegefäß mit angeschlossenem Kühler. In den Verbindungsteilen tritt eine gewisse Fraktionierung ein, weil ein Teil der Dämpfe sich kondensiert und in den Kolben zurückfließt. Dadurch wird die Trennung verschärft und das Destillat enthält mehr Alkohol, als dem Siedevorgang entspricht. Der Grad dieser Wirkung hängt aber von unkontrollierbaren Zufälligkeiten ab, wie von der Form der Apparatur, Größe der Heizflamme, Raumtemperatur, Luftzug usw., so daß man

damit rechnen muß, daß die Verhältnisse mitunter recht ungünstig sein können. Im folgenden ist darum von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Destillation so schlecht verläuft, wie überhaupt möglich, d. h. ohne jede Rückflußwirkung. Der tatsächliche Verlauf kann also nur besser sein.

Der Vorgang der Verdampfung ist allein entscheidend für die Anreicherung des Alkohols und wir können auf dessen Gesetze abstellen. Eine Vereinfachung ergibt sich daraus, daß es sich nur um kleine Konzentrationen handelt, etwa zwischen 0,1 und 5 Promill. In diesem Falle ist die Alkoholkonzentration selbst praktisch ohne Einfluß auf den Siedevorgang, so daß das Verhältnis der Konzentration des Alkohols im Dampf zu derjenigen in der kochenden Flüssigkeit konstant bleibt. Es destilliert dann in jedem Moment eine kleine Alkoholmenge dx ab, welche proportional der jeweils herrschenden Alkoholkonzentration ist. Ist das Volumen des Destillates v und das anfänglich vorhanden gewesene Volumen Q , dann enthält der Kolben noch die Flüssigkeitsmenge $Q - v$. Nennen wir die noch vorhandene Alkoholmenge x , dann ist die Alkoholkonzentration im Siedegefaß gleich

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

und dieser proportional ist die jetzt verdampfende kleine Alkoholmenge dx , welche in der kleinen Destillatmenge dv dieses Moments enthalten ist. Die Alkoholkonzentration im übergehenden Destillat ist also $\frac{dx}{dv}$, welche mit dem Faktor k proportional gesetzt ist zu derjenigen im Siedegefaß, nämlich

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

Um die ganze Alkoholmenge zu finden, welche in einer größeren Destillatmenge v enthalten ist, muß diese Differentialgleichung integriert werden. Die Alkoholkonzentration ist ja in jedem Augenblick eine andere, so daß keine einfache Multiplikation möglich ist. Die Lösung der Gleichung, welche mit den üblichen Methoden der höheren Mathematik gefunden wird, lautet

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

Der Verlauf der Destillation ist also, wie zu erwarten war, ein exponentieller. Die in das Destillat übergehende Alkoholmenge $A - x$

Anmerkung: Die genaue Beschreibung der Versuche sowie die Durchführung der Berechnungen würde den Rahmen dieser Zeitschrift überschreiten. Vgl. diesbezüglich Wehrli, Helvet. chim. Acta **21**, 1384 (1938).

ist um so größer, je größer der Exponent k ist. In Abb. 1 ist als Abszisse aufgetragen, wieviel von der gesamten Flüssigkeit bereits abdestilliert ist, und als Ordinate der mit überdestillierte Alkoholanteil. Die verschiedenen Kurven sind aus der Gleichung mit willkürlich gewählten k -Werten konstruiert. Die Darstellung zeigt, daß ein Stoff um so rascher abdestilliert, je größer sein k ist, denn dann ist die Kurve steil.

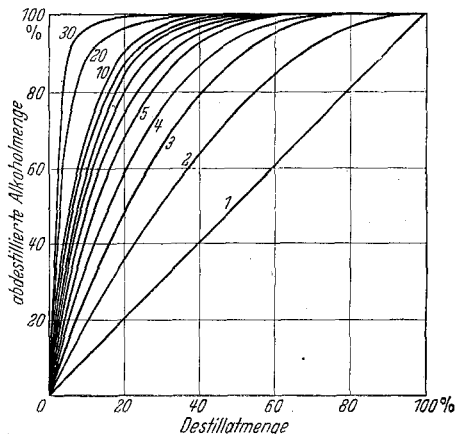


Abb. 1. Destillierter Anteil des Alkohols bei verschiedenen k -Werten.

Zur experimentellen Bestimmung der Konstanten k diente eine Versuchsanordnung, bei welcher der Dampf direkt über der siedenden Flüssigkeit gefaßt und durch ein Rohr, welches durch den Boden des Siedegefäßes führte, lotrecht nach unten geführt wurde. Das Abzugsrohr hat dann die Siedetemperatur, so daß sich nichts darin kondensieren kann, und ein Zurückfließen ist auch nicht möglich. Die Kondensation an der Wand des Siedekolbens wurde vermieden durch eine trichterförmige Haube, welche die Wärme derart zusammenhielt, daß die Kolbenwand immer heiß blieb. Das Destillat wurde in einzelnen Fraktionen gesammelt und auf den Alkoholgehalt untersucht. Aus den gefundenen Alkoholmengen und den Destillatmengen läßt sich der Exponent k nach folgender Beziehung bestimmen:

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

Es ist die logarithmische Form obiger Exponentialgleichung. Man bestimmt also das Verhältnis der noch nicht abdestillierten Alkoholmenge x zu der anfänglichen Menge A , ferner das Verhältnis der Destillatmenge zur Gesamtmenge Q und teilt die Logarithmen dieser beiden Brüche durcheinander. Das Ergebnis ist gleich k .

Zunächst wurde durch Versuche festgestellt, daß im Verlaufe der Destillation der Wert k nicht wechselt, daß also die Überlegungen experimentell bestätigt sind. Untersuchungen mit verschiedenen Stoffen zeigten, daß k eine individuelle Konstante ist. Aus mehrfachen Bestimmungen ergaben sich folgende Werte:

Stoff	k
Methylalkohol	7,5
Äthylalkohol	11,0
Propylalkohol	16,4
Butylalkohol (normal)	25,9
Amylalkohol	31,9
Aceton	30
Äther	über 50

In Abb. 2 ist die Kurve für den Äthylalkohol allein gezeichnet, also die Kurve für $k = 11$ aus Abb. 1. Die eingetragenen Punkte stammen aus 2 Versuchsserien mit einem anfänglichen Alkoholgehalt von 2,2 bzw. 0,9 Promill. Sie zeigen völlige Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Aus der Abbildung ist ferner ersichtlich, daß bereits 90% des gesamten Alkoholes überdestilliert sind, wenn die Destillatmenge etwa 20% der gesamten Flüssigkeit ausmacht. Werden 30% abdestilliert, dann sind darin schon 97% des Alkohols enthalten und die Destillation darf abgebrochen werden, denn die fehlenden 3% liegen bereits innerhalb der Fehlergrenzen der Meßmethoden.

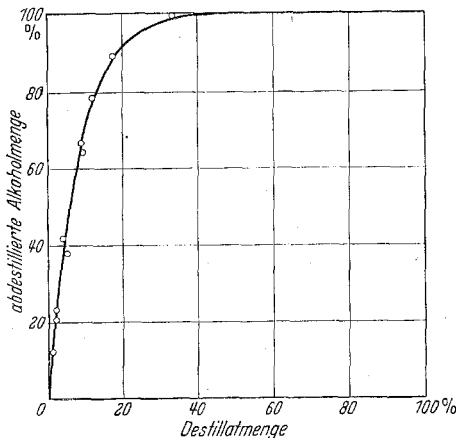


Abb. 2. Theoretische Kurve für $k=11$ und experimentell bestimmte Punkte für Äthylalkohol.

Die Destillation darf aber in diesem Moment nicht nur abgebrochen werden, sondern sie soll abgebrochen werden, denn durch eine unnötige Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens gestalten sich nachher die analytischen Verhältnisse für die Erfassung von kleinen Mengen ungünstiger. Mehr grundsätzlicher Natur ist noch folgendes: Wenn nämlich gleichzeitig Stoffe vorhanden sind, welche einen niedrigeren k -Wert besitzen, so sind diese noch nicht in gleichem Maß in die Vorlage gelangt und eine Fortsetzung der Destillation, welche ja keine weiteren Alkoholmengen sammelt, bringt mehr von diesen Begleitstoffen ins Destillat. Ein Blick auf Abb. 1 zeigt beispielsweise, daß bei Anwesenheit von Methylalkohol mit dem k -Wert 7,5 erst bei 40% Destillat die Ausbeute von 97% erreicht ist. Je kleiner der k -Wert einer Beimengung ist, um so besser wird sie vom Alkohol getrennt, wenn man die Operation rechtzeitig unterbricht. Andererseits ergibt sich in analoger Weise, daß es unmöglich ist, durch die Destillation die höheren Alkohole (Fuselöl!) abzutrennen, denn ihre Kurve verläuft steiler, was bedeutet, daß sie

dem Äthylalkohol voraneilen. Aus dem gleichen Grunde ist eine Beiseitigung vom Aceton ausgeschlossen.

Alle diese Überlegungen beziehen sich auf die Destillation ohne jeden Fraktioniereffekt. Die in der Praxis üblichen Verfahren weisen stets eine gewisse Rückflußwirkung auf. Das ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des k -Wertes. Abb. 3 zeigt die Destillationskurven für einen gewöhnlichen Rundkolben von 750 ccm Inhalt mit 15 cm langem Hals, denselben Versuch im gleichen Kolben nach Umwicklung des Halses mit Stoff und zum Vergleich den Verlauf im oben beschriebenen Apparat ohne jeden Rückfluß. Daraus ist ersichtlich, daß, nachdem 20% der Gesamtmenge überdestilliert sind, das theoretische Minimum des Alkoholgehaltes im Destillat 90% beträgt, daß aber auf die übliche

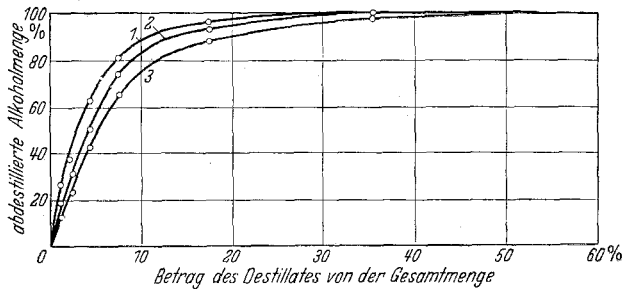


Abb. 3. Verlauf der Destillation bei verschiedener Versuchsanordnung. 1 = gewöhnliche Destillation; 2 = isolierter Kolbenhals; 3 = Apparat ohne jeden Rückfluß.

Weise schon 98% übergehen. Selbst bei den absichtlich verschlechterten Bedingungen mit umwickeltem Kolbenhals gewinnt man noch 95% des gesamten Alkoholes. Es ist also für die Praxis ausreichend und angezeigt, jeweils ein Fünftel der Gesamtmenge in der Vorlage zu sammeln und dann die Destillation abzubrechen.

Der steile Anfang der Kurven weist darauf hin, daß gleich zu Beginn der Destillation viel Alkohol abdestilliert. Es muß also besonders darauf geachtet werden, daß gleich zu Beginn nichts von dem Destillat verloren geht, weil sonst große Fehler entstehen.

Bei der ersten Destillation, bei der der Alkohol noch in Organen enthalten ist, darf diese Grenze natürlich nicht eingehalten werden, denn der Alkohol muß Zeit haben, durch Diffusion in die Flüssigkeit auszutreten. Dadurch sind alle Verhältnisse undurchsichtig, weswegen es angezeigt ist, möglichst viel Destillat zu gewinnen und erst bei der weiteren Verarbeitung nach den abgeleiteten Grundsätzen vorzugehen.

Die entwickelte mathematische Beziehung bietet aber noch eine andere Möglichkeit. In dem Falle nämlich, daß außer dem Äthylalkohol noch ein zweiter Stoff vorhanden ist, wird im Verlauf der Destillation der Wert für k nicht gleich bleiben, sondern allmählich sinken.

Es besteht also die Möglichkeit, unter Einhaltung der beschriebenen Vorkehrungen das Destillat in einzelnen Fraktionen zu sammeln und für jede den Exponenten gesondert zu bestimmen. Ein Vergleich der gefundenen Werte gibt dann Anhaltspunkte dafür, ob noch fremde Beimischungen vorhanden sind. Aus den gefundenen Beträgen sind unter Umständen Rückschlüsse auf die Natur der Begleitstoffe möglich. Das ist deshalb bemerkenswert, weil keinerlei spezifische Reaktionen dazu nötig sind; der Nachweis ergibt sich lediglich aus dem quantitativen Verhalten bei der Isolierung, bestimmt durch Mikrotitration mit einem Oxydationsmittel oder durch den Brechungsindex.

Die Frage, ob noch andere Stoffe vorhanden sind, hat bei der forensischen Untersuchung auf Alkohol eine ganz besondere Bedeutung, sobald es sich um faules Material handelt. Durch die Fäulnis können neutrale flüchtige Stoffe entstehen, welche durch die Destillation nicht vom Alkohol getrennt werden und dann das Alkoholresultat beeinflussen. Das Gehirn einer faulen Wasserleiche wurde probeweise der Alkoholanalyse unterworfen und dabei das Destillat in der oben angegebenen Weise in Fraktionen zerlegt. Die daraus berechneten k -Werte zeigten mit aller Deutlichkeit, daß neben dem Alkohol noch weitere Stoffe überdestilliert sind. Eine Bestimmung des Alkohols mit den üblichen Methoden hätte also ein falsches Resultat ergeben. Die bekannte Tatsache, daß sich faules Material für die forensische Alkoholuntersuchung nicht eignet, fand damit eine neue Bestätigung. Alkoholbestimmungen in faulem Material wurden übrigens von unserem Institut von jeher grundsätzlich abgelehnt.
