

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Friedrich Schiller-Universität Jena (Direktor: Prof. Dr. W. FISCHER).

Jodfreie Blutalkoholbestimmung*.

Von

EBERHARD GOTTWALD und GERHARD E. VOIGT.

In den ersten Jahren nach dem Kriege war es schwierig, bisweilen unmöglich, selbst die geringen Mengen Kaliumjodid für die laufenden Blutalkoholbestimmungen nach WIDMARK zu beschaffen. Aus diesem Grunde und wegen der allgemeinen Bedeutung des Ersatzes der Jodometrie durch geeignete andere Redoxverfahren haben wir nach jodfreien Methoden zur Blutalkoholbestimmung gesucht. Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Ergebnisse der Widmarkmethode durfte hierbei natürlich nicht verringert werden. Behält man das bewährte Destillationsverfahren im Widmarkkolben bei, so stehen zur Lösung der Aufgabe 2 Wege offen: 1. die Modifizierung der Titration der Bichromat-Schwefelsäure und 2. der Austausch der Bichromat-Schwefelsäure gegen ein anderes Oxydationsmittel.

Auf dem erstgenannten Wege wurde in Anlehnung an bereits bekannte Verfahren (HARGER, KNOX und PASK) die Titration des Bichromats mit Ferro-Ammonsulfat bzw. Ferrosulfat durchgeführt. Dem Ferrosulfat ist wegen der größeren Titerbeständigkeit der Vorzug zu geben. Als Indicator diente o-Phenanthrolin (Ferroin) und Barium-diphenylaminsulfonat. Phenanthrolin wird am besten der Titrierlösung zugesetzt, der Diphenylaminindicator dagegen dem Kolbeninhalt. Vom o-Phenanthrolin genügen 3—4 Tropfen der 0,025 molaren wäßrigen Lösung auf 100 cm³ 0,01 n-Ferrosulfatlösung, um den Endpunkt der Titration auch bei künstlichem Licht noch mit genügender Deutlichkeit zu erkennen. Die Bichromat-Schwefelsäure wird in Vorbereitung zur Titration auf jeweils die gleiche Menge, etwa 10 cm³, verdünnt und mit der Ferrosulfatlösung bis zum Umschlag nach rot titriert.

Gegenüber dem o-Phenanthrolin hat das Barium-diphenylaminsulfonat den Vorteil, einen weitaus wirkungsvolleren Farbwechsel am Umschlagspunkt zu besitzen und außerdem erheblich billiger zu sein. 1 Tropfen der 1%igen Lösung von Barium-diphenylaminsulfonat zum verdünnten Kolbeninhalt gefügt, färbt die Bichromatlösung beim Umschütteln alsbald intensiv blau. Zur Erzielung eines scharfen Endpunktes der Titration ist hierbei außerdem der Zusatz von 1 cm³ 85%iger Phosphorsäure notwendig. Bei langsamem Titrieren der Lösung wird der

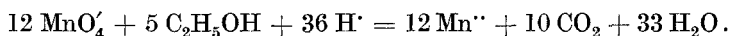
* Vortrag gelegentlich der Tagung der Deutschen Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin in Berlin (August 1951). Vorgetragen von Dr. VOIGT.

Endpunkt durch Umschlag von dunkelblau nach blaß-hellgrün scharf angezeigt. Dieser Umschlag ist dem der Jodstärke in der Schärfe wie im Farbton analog. Die bei Verwendung von Ferrosulfat und den angegebenen Indicatoren erzielten Ergebnisse der Blutalkoholbestimmung stehen in guter Übereinstimmung mit den zum Vergleich durchgeführten Bestimmungen nach der jodometrischen Methode.

Die soeben beschriebene Variation in der Titrationsweise der Blutalkoholbestimmung ist lediglich eine Umstellung an der Peripherie der bisher üblichen Verfahrensweise. Demgegenüber zeigt das im folgenden umrissene Verfahren einige grundsätzliche Änderungen. Hierbei wird in der Vorlage nicht Kaliumbichromat sondern Kaliumpermanganat benutzt. Die oxydimetrische Bestimmung des Alkohols mit Kaliumpermanganat ist an sich naheliegend und für größere Substanzmengen reiner Alkohollösungen von 0,05—0,1 % auch bereits durchgeführt worden (ROSMANN).

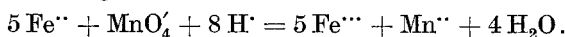
Wir haben zunächst versucht, mit einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat an Stelle der schwefelsauren Kaliumbichromatlösung zum Ziele zu kommen. Die Reduktion des Permanganats verläuft dabei jedoch uneinheitlich, es kommt zur Abscheidung von Braunstein und die Ergebnisse sind nicht verwertbar. Die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure verbietet sich überdies wegen der Bildung von Manganheptoxyd. Frei von den der Schwefelsäure anhaftenden Mängeln hat sich eine Lösung von Kaliumpermanganat in Phosphorsäure erwiesen.

Die Oxydationskraft dieser Lösung ist erheblich größer als die der Bichromat-Schwefelsäure. Während Bichromat-Schwefelsäure den Alkohol unter den üblichen Reaktionsbedingungen der Bestimmung nach WIDMARK im wesentlichen bis zur Essigsäure oxydiert, wird bei Vorlage von Permanganat-Phosphorsäure die Oxydation des Alkohols bei gleicher Temperatur in kürzerer Zeit bis zur Kohlensäure geführt. Bei der Oxydation des Alkohols zur Kohlensäure wird 3mal soviel Sauerstoff verbraucht wie bei der Oxydation bis zur Essigsäure. Die Reaktionsgleichung ist folgende:



Der große zur vollständigen Oxydation notwendige Permanganatüberschuß hat es angebracht erscheinen lassen, die Mengenverhältnisse sowohl der Bluteinwaage als auch der vorzulegenden Permanganatlösung gegenüber der üblichen Widmarkbestimmung zu verändern. Die einzuwiegende Blutmenge wird auf die Hälfte reduziert. Andererseits war es notwendig, das Volumen der in den Widmarkkolben gegebenen Permanganatlösung auf 2 cm³ zu erhöhen. Die Alkoholbestimmung nach dieser Methode wird dann folgendermaßen durchgeführt:

Es werden etwa 400 mg analysenreines Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser gelöst und mit 85%iger Phosphorsäure auf 100 cm³ aufgefüllt. Die Phosphorsäure darf keine Kaliumpermanganat reduzierenden Stoffe enthalten. Von dieser frischbereiteten Lösung werden 2 cm³ in den Widmarkkolben gefüllt. Die Einwaage an Blut beträgt etwa 50 mg. Die dicht verschlossenen Kolben werden in den Trockenschrank gebracht, die Temperatur langsam auf 60° gesteigert und nicht länger als 40 min bei dieser Temperatur belassen. Die Temperatur von 60° darf nicht überschritten werden. Wie Kontrollversuche ergeben haben, ist die Oxydation des Alkohols bereits nach 30 min vollständig. Danach werden die Reaktionsgefäße aus dem Schrank entfernt und nach vollkommenem Erkalten der Kolbeninhalt mit wenig Wasser verdünnt. Die Titration erfolgt mit 0,01 n-Ferrosulfatlösung und verläuft nach folgender Gleichung:



Gegen Ende der Titration, wenn die Lösung nur noch blaßrosa ist, wird ein Tropfen Barium-diphenylaminsulfonat als Indicator zugesetzt. Die Lösung färbt sich daraufhin kräftig blau und läßt beim langsamen Austitrieren den Endpunkt durch Umschlag in hellgrün sehr gut erkennen.

Der Oxydation des Alkohols bis zur Essigsäure entspricht bei der Umrechnung der gefundenen Titrationsvolumina in Alkoholwerte bei der Widmarkmethode bekanntlich der Faktor 1,15. Der Faktor 1,13 ist wegen der zum Teil über die Essigsäurestufe hinausgehenden Oxydation empirisch gefunden worden. Da bei der Oxydation des Alkohols zur Kohlensäure 12 Oxydationsäquivalente verbraucht werden, entspricht 1 cm³ 0,01 n-Ferrosulfat 0,0383 mg Alkohol. Die gesuchte Blutalkoholmenge ergibt sich dann aus dem Differenzvolumen der Titration durch Multiplikation mit dem Faktor 0,766, wenn die Einwaage an Blut 50 mg betragen hat.

Die hier beschriebenen Verfahren ermöglichen es somit, ohne Anwendung von Jod die Blutalkoholwerte mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen. Bei der zweitangegebenen Methode bedarf es gegenüber der Bestimmung nach WIDMARK sogar nur der halben Menge Blut und der Oxydationsvorgang ist in weniger als der Hälfte der sonst üblichen Zeit beendet.

Literatur.

HARGER: J. Labor. a. Clin. Med. **20**, 746 (1935). — KNOX and PASK: Brit. J. Anaesth. **22**, 102 (1950). — ROSMANN: Z. analyt. Chem. **91**, 214 (1933).

Dr. EBERHARD GOTTWALD, (15b) Jena, Fürstengraben Nr. 23.