

Aus dem Institut für gerichtliche und soziale Medizin der Universität Würzburg
(Direktor: Prof. Dr. med. H. SAAR).

Die Differenzierung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen mit Hilfe eines modifizierten Widmarkschen Verfahrens*.

Von

WILHELM KÄMPF.

Während die Alkoholbestimmung im Blute nach dem WIDMARKSchen Verfahren bisher nur eine quantitative Erfassung der reduzierenden Substanzen erlaubte, konnten Rückschlüsse auf die Art der jeweils vorliegenden flüchtigen Substanz nicht gezogen werden. Wollte man das Verfahren anwenden, so war Voraussetzung, daß die reduzierende Substanz bekannt war, um den jeweils zutreffenden Faktor bei der Berechnung in Ansatz zu bringen, bei äthylalkoholhaltigem Blute den Faktor 1,13 und bei methylalkoholhaltigem Blute den Faktor 0,56.

Handelte es sich aber um ein Gemisch von beiden Alkoholen in der Blutprobe, so war eine Differenzierung nach dem WIDMARKSchen Verfahren bisher nicht möglich. Man war darauf angewiesen, den Methylalkohol nach Destillation mit mehr oder weniger gut geeigneten Verfahren quantitativ zu bestimmen und den erhaltenen Methylalkoholwert von dem Gesamtreduktionswert der Widmark-Probe in Abzug zu bringen. Die Differenz ergab die Äthylalkoholkonzentration. Neben der großen Umständlichkeit haften diesem Verfahren Fehlerquellen an, auf die auf Grund eigener Versuchsergebnisse noch eingegangen wird.

Ausgehend von der Erkenntnis, daß bei Anwendung der WIDMARKSchen Methode in den üblichen Temperaturbereichen von 60—70° die Oxydationsendprodukte für Äthanol und Methanol verschieden sind, für Äthanol Essigsäure und für Methanol Kohlendioxyd und Wasser, stellten SAAR und BUSCHMANN eingehende Untersuchungen darüber an, wie sich der Oxydationsablauf der beiden Alkohole in der Kälte verhält.

Bei der Kälte destillation ergab sich nun, daß für die Oxydation des Methanols nicht mehr wie in der Wärme der Faktor 0,56 gelten konnte, sondern höher sein mußte, d. h. daß die Oxydation nicht mehr vollständig bis zur Bildung von Kohlendioxyd und Wasser verlief, sondern in einem früheren Stadium stehen blieb. SAAR fand schließlich, daß bei

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

einer konstanten Kühlzellentemperatur von 4° nach einer Reaktionszeit von 3×24 Std keine weitere Oxydation des Methanols zu erreichen war.

In gleicher Weise konnte auch für Äthanol gezeigt werden, daß die Oxydation zu diesem Zeitpunkt sicher abgeschlossen war und selbst bei längerer Reaktionsdauer nicht weiter getrieben werden konnte.

Aus den hierbei erhaltenen Titrationswerten ließen sich unter Zugrundelegung der verwendeten Alkoholtestlösungen für Äthanol ein Faktor von 1,13 und für Methanol ein solcher von 1,1 errechnen. Während also für Äthanol in der Wärme bei 70° und einer Reaktionszeit von $2\frac{1}{2}$ Std und in der Kälte bei 4° und einer Reaktionszeit von 3×24 Std die Oxydation einen gleich hohen Thiosulfatverbrauch zur Folge hatte, ergab sich für Methanol eine erhebliche Differenz. In der Wärme wurde für gleichkonzentrierte Methanollösungen mehr Thiosulfat verbraucht als in der Kälte.

Ausgehend von der festgestellten Temperaturempfindlichkeit des WIDMARKSchen Verfahrens für Methanol kam nun SAAR bei seinen Untersuchungen mit Äthanol-Methanolgemischen, die er in Doppelversuchen im Brutschrank bei 70° und in der Kühlzelle bei 4° durchführte, zu dem Ergebnis, daß ein und dasselbe Lösungsgemisch bei Wärme einen höheren Thiosulfatverbrauch aufwies als in der Kälte. Gleichzeitig ging aus den erhaltenen Thiosulfatwerten bei der Umrechnung auf die vorgelegten Äthanol-Methanolgemische hervor, daß weder in der Wärme, noch in der Kälte die üblichen Faktoren Gültigkeit haben konnten.

Offenbar findet selbst schon in der Wärme eine gegenseitige Beeinflussung der Oxydationsvorgänge derart statt, daß die Reaktionen nicht mehr bis zu den bekannten Endstufen verlaufen, sondern entweder über Aldehyde zur Bildung von Acetalen oder zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes der Oxydationsprodukte führen. Unter der Annahme, daß in der Wärme die Oxydation des Methanols unter allen Umständen bis zu Kohlendioxyd und Wasser verläuft, daß also der Faktor von 0,56 bestehen bleibt, errechnete SAAR für Äthanol einen abweichenden, anteilmäßigen Faktor von etwa 0,85, mit dem sich dann für die von ihm untersuchten Konzentrationsverhältnisse von je 0,25 und 0,5 ‰ Methanol und Äthanol brauchbare Werte ergaben. Für die Kälte destillation stimmten die Werte innerhalb der zulässigen Schwankungsbreite von $\pm 0,05\%$, wenn für Äthanol der Faktor 1,13 und für Methanol der Faktor 1,1 gesetzt wurde.

Die Kenntnis solcher auf empirischem Wege gefundenen anteilmäßigen Faktoren für Äthanol und Methanol bei Wärme und Kälte erlaubt es nun unter Anwendung eines Rechenansatzes aus dem Thiosulfatverbrauch bei Wärme und Kälte die Konzentrationen eines Äthanol-Methanolgemisches zu bestimmen.

Um die praktische Brauchbarkeit dieser Erkenntnisse weiter zu prüfen, wurden die im Würzburger Institut angefallenen Blutproben neben der üblichen Bestimmung der Blutalkoholwerte in der Wärme noch der Kühlzellendestillation bei 4° und 3×24 Std unterworfen. Es zeigte sich, daß die Werte innerhalb der zulässigen Fehlerbreite von $\pm 0,05\%$ übereinstimmten. Die Oxydation verlief also für Äthanol unter den gegebenen Bedingungen in der Kälte ebenso wie in der Wärme vollständig. Nach Versetzen der äthylalkoholhaltigen Blutproben mit entsprechenden Methanoldmengen, so daß sie einen einheitlichen Methanolgehalt von $1,0\%$ aufwiesen, wurden diese dann in Doppelansätzen der Wärme- und Kälteedestillation unterworfen. Hierbei zeigte sich, wie nach den Vorversuchen zu erwarten war, daß die Wärmewerte höher lagen als die Kältewerte. Sie zeigten Differenzen in den auf 100 mg Einwaage reduzierten Thiosulfatwerten, die sich zwischen 0,55 und $1,36 \text{ cm}^3 \text{ n}/100$ Thiosulfatlösung bewegten. Es war somit in der Kälte die Oxydation bei einem der beiden Alkohole nicht vollständig abgelaufen. Aus den Vorversuchen ist bekannt, daß daran im wesentlichen der Methylalkohol beteiligt ist. Infolgedessen mußte auch der Faktor für Methylalkohol höher als in der Wärme, also höher als 0,56 liegen.

Legte man den schon erwähnten Methanolfaktor mit 1,1 und Äthanolfaktor mit 1,13 für Kälte und den Methanolfaktor mit 0,56 und Äthanolfaktor mit 1,13 für Wärme zugrunde, so ließen sich aus dem Gesamtthiosulfatverbrauch von Wärme und Kälte die Methanol- und Äthanolanteile berechnen. Die hierbei gefundenen Werte entsprachen nur in den mittleren Äthanolkonzentrationsbreiten von $1\text{--}1,5\%$ den vorgelegten Äthanol-Methanolkonzentrationen. War die vorgelegte Äthanolkonzentration höher, so wurden zu hohe Äthanolwerte und zu niedrige Methanolwerte gefunden, war die vorgelegte Äthanolkonzentration erheblich niedriger als 1% , so ergaben sich umgekehrt zu niedrige Äthanol- und zu hohe Methanolkonzentrationen. In der Annahme, daß diese unterschiedlichen Werte darauf zurückzuführen seien, daß bei der Blutdestillation andere Faktoren als bei den wäßrigen Lösungsgemischen gelten, wurden aus den bekannten Blutalkoholkonzentrationen und dem Thiosulfatverbrauch neue Faktoren berechnet. Obleich hierdurch bei der Berechnung eine Verbesserung der Konzentrationsergebnisse erzielt werden konnte, befriedigten viele Werte trotzdem nicht. Es ist zu vermuten, daß mit der gegenseitigen Verschiebung der Alkoholkonzentrationen auch eine mehr oder weniger große gleitende Änderung der Faktoren eintritt. Ob diese Änderung der Faktoren kontinuierlich in einer bestimmten Richtung mit steigender Alkoholkonzentration im Sinne einer mathematischen Funktion verläuft, werden erst weitere Untersuchungsreihen zeigen können.

Hinzuweisen ist noch besonders auf die Erfahrungstatsache, daß die Einhaltung einer absolut konstanten Temperatur in den Kühlzellen unbedingte Voraussetzung zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse ist. Es besteht nach den bisherigen Erfahrungen durchaus die Möglichkeit, daß manche Abweichungen in den Ergebnissen auf Temperaturschwankungen von nur 1—2° zurückzuführen sind. Um solche Fehlerquellen ausschließen zu können, ist zur Kontrolle die Anwendung eines Maximum-Minimumthermometers in der Kühlzelle zu empfehlen.

Zusammenfassung.

Soweit es sich nach den bisherigen Untersuchungen übersehen läßt, ist das kombinierte Widmark-Verfahren mit Wärme- und Kälte-destillation geeignet, in Blut oder sonstigen Flüssigkeiten außer Äthylalkohol Beimengungen von Methylalkohol auf Grund der unterschiedlichen Reduktionskraft von Methylalkohol in der Wärme und Kälte zu erkennen. Äthanol zeigt unter den gegebenen Bedingungen keine Änderung der Reduktionswerte. Inwieweit andere flüchtige reduzierende Substanzen, insbesondere Aceton und Äther das gleiche Verhalten, wie Methanol zeigen, läßt sich erst nach Abschluß derzeit laufender Untersuchungen sagen. Die bisherigen Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen. Durch Anwendung entsprechender Faktoren für Äthanol und Methanol bei Wärme- und Kälte-destillation lassen sich die vorhandenen Äthanol- und Methanolkonzentrationen annähernd differenzieren.

Erst weitere Untersuchungen über das Verhalten der Faktoren bei unterschiedlichen Konzentrationsgemischen werden klären können, ob dieses abgeänderte WIDMARKSche Verfahren als sichere quantitative Differenzierungsmethode für Äthanol-Methanolgemische im Blute anwendbar ist. Sollte sich dieses angestrebte Ziel nicht verwirklichen lassen, so gibt die Methode der Wärme- und Kälte-destillation doch die Möglichkeit zu sagen, daß in einer Probe kein Methanol enthalten sein kann, nämlich dann, wenn die Reduktionswerte bei der Wärme- und Kälte-destillation gleich sind.

Dr. WILHELM KÄMPF, Institut für gerichtliche und soziale Medizin der Universität,
(13a) Würzburg, Koellikerstraße 4 a.
