

5. Blutalkohol

O. SCHMIDT, H. J. STARCK und B. FORSTER (Göttingen) (vorgetragen von H. J. STARCK): Untersuchungen über die Streuung des Widmark-Verfahrens bei Anwendung der potentiometrischen Jodometrie. (Mit 1 Textabbildung.)

Die jodometrische Titration der Chromsäure zählt zu den empfindlichsten quantitativen Nachweisen der analytischen Chemie. Bei wäßrigen Bichromatlösungen, deren Chromgehalt den Leerwerten der Widmark-Analyse entspricht, fanden wir eine Streuung von $\pm 0,006$ ml n/100 Thiosulfat. Diese Abweichung entspricht etwa dem 7. Teil eines Tropfens.

Trotz dieser hohen Empfindlichkeit bedeutet die Titration dennoch eine erhebliche Unsicherheit. Jedem Alkoholwert liegen 3 Titrationsvorgänge zugrunde: Die Bestimmung des Leerwertes, die Titration des Substrates und die Faktorbestimmung des Thiosulfats. Für den Einzelwert ergibt sich hieraus bei 3facher Sicherung der Streuungen eine Gesamtabweichung von $\pm 0,031$ ml n/100 Thiosulfat oder $\pm 0,035$ g- $^0/_{100}$ Alkohol. Für die Titration des 1 g- $^0/_{100}$ igen Alkohols bedeutet dies eine Unsicherheit von $\pm 3,5\%$. Diese Abweichung wird jedoch nur bei größter Übung und sorgfältigstem Vorgehen eingehalten. Bei allen täglichen Untersuchungen wird man mit größeren Streuungen rechnen müssen. An einer Verbesserung der Titration muß dem Verfahren gelegen sein.

Empfindlicher zu gestalten ist die Titration durch Verdünnen der Thiosulfatlösung. Die Abweichungen des Titriervolumens fallen hierdurch weniger ins Gewicht. Bei n/200 Lösung wird der Faktor um die Hälfte reduziert.

Mit höheren Verdünnungen zu arbeiten, bringt keine Vorteile. Der Stärkeindicator verliert an Schärfe, die Titration wird schleppend und ungenau; mit n/200 Thiosulfat ist die Indikation durch Stärke erschöpft. Dennoch höhere Verdünnungen anzuwenden, gestattet die potentiometrische Titration. Sie liefert noch in Verdünnungen, bei denen die Stärke versagt, verläßliche Werte. Hinzu kommt, daß die potentiometrische Titration im Laufe der letzten Jahre zu einem modernen, vollautomatisch arbeitenden Verfahren entwickelt worden ist. Dieses Vorgehen läßt individuelle Fehler und Einflüsse mangelnder Übung und Aufmerksamkeit, von denen die Genauigkeit der Handtitration in weitem Maße abhängt, nicht aufkommen. Für unsere Untersuchungen stand uns der Titrator TTT 1 der Firma Radiometer, Kopenhagen, zur Verfügung.

Gegenstand der Titration ist, wie bei üblichem Vorgehen, die Reduktion des gelösten Jods durch Natriumthiosulfat. Das jeweils herrschende

Potential wird gegen gesättigte Kalomelektrode gemessen und vom Gerät direkt in mV angezeigt. Indicatorelektrode ist ein Platindraht. Zusammen mit dem Zuflußrohr werden die Elektroden in den Widmark-Kolben hineingegeben. Eine elektrisch betriebene Rührvorrichtung sorgt für schnelle Durchmischung.

Bei Beginn der Untersuchung bestimmt das gelöste Jod das Potential. Nach Durchschreiten des Endwertes ist das überschüssige Thiosulfat potentialbestimmend. Das Ende der Reaktion wird durch eine überaus empfindliche, sprunghafte Änderung des Potentials angezeigt.

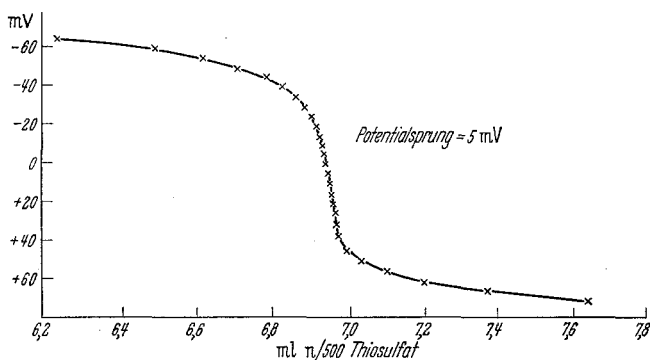


Abb. 1

Den Ablauf einer potentiometrischen Titration bei Eingabe von n/500 Thiosulfat zeigt Abb. 1. Im Umschlagsbereich wird das Potential durch 0,005 ml n/500 Thiosulfat um 5 mV verschoben. Diese Messungen zeigen die überaus hohe Empfindlichkeit des Umschlagspotentials. Verlässliche Werte liefert noch die n/1000 Lösung.

Das maßanalytische Vorgehen macht es erforderlich, den Zufluß des Thiosulfats im Endpunkt zu stoppen. Der Endpunkt wird um so exakter erreicht, je kleiner die Tropfenzufuhr im Bereich des Umschlagpotentials gewählt wird. Der jeweilige Zusatz hat, ehe eine erneute Zufuhr erfolgt, jeweils das Ende der Reaktion des zuletzt Zugewetzten abzuwarten. Die automatische Titration berücksichtigt hierbei alle die notwendigen Vorsichten, die auch die Handtitration kennt. Das Gerät gestattet, den Endpunkt der Titration auf jede zuvor gewählte Spannung einzustellen. Den Zufluß regelt ein Magnetventil, dessen Durchfluß verstellbar ist und dessen Betätigung in der Nähe des Endpunktes durch Schaltungsvorrichtung variiert werden kann. Die Abschaltung beim Erreichen des Endpunktes erfolgt mit einer wählbaren Verzögerung. Es ist darauf zu achten, daß der Zufluß des Thiosulfats — um eine gleichmäßige Durchmischung und ruhige Anzeige zu erreichen — nicht in unmittelbarer Nähe der Platinelektrode liegt. Der Zufluß des Thiosulfats, die Schaltung des Magnetventils und Verzögerung beim Erreichen des Endpunktes werden so

gewählt, daß der Titriervorgang nach etwa 1 min beendet ist. An manueller Betätigung verlangt das zuvor eingestellte Gerät nichts anderes als das Füllen der Bürette, den Wechsel der Gefäße und die Betätigung des Schaltknopfes. Da die Titration bei jeder Messung am Endpunkt der Reaktion abschließt, ist es unbedenklich, das nachfolgende Gefäß ohne Säuberung und Trocknung der Elektroden anzuschließen. Nach Abschluß der Titration sind die Ergebnisse durch Zusatz von Stärke kontrollierbar. Über die Untersuchungstechnik berichtete Prof. MANZ bereits auf dem Kongreß in Heidelberg (1957).

Der beschränkte Fassungsraum der Bürette verlangt bei hochverdünnten Thiosulfatlösungen die Vorgabe eines bestimmten Titrierolumens oder ein mehrfaches Füllen der Bürette. Wegen der hiermit verbundenen Einfüll- und Ablesefehler bedeutet dieses Vorgehen, wie wir an Untersuchungsreihen mit $n/1000$ und $n/500$ Lösungen feststellten, keinen wesentlichen Gewinn. Der Verdünnung des Thiosulfats sind sonach bei Verwendung von 10 ml-Büretten Schranken gesetzt. Wir haben das Verfahren auf $n/300$ Thiosulfat (10 ml $n/1$ Natriumthiosulfat auf 3000 ml Wasser) eingestellt. Bei diesem Titriervolumen werden noch Werte bis $3,7 \text{ g-}\frac{0}{100}$ Alkohol erfaßt.

Die $n/300$ Thiosulfatlösung bestimmt den Endpunkt der potentiometrischen Titration überaus genau: Bei 64 Einzelwerten, in Serien zu 8 untersucht, ergaben sich in den einzelnen Untersuchungsreihen Streuungen von $\pm 0,003$ bis $\pm 0,006$ ml, im Mittel $\pm 0,005$ ml $n/300$ Thiosulfat. Die Bestimmungen wurden an $n/200$ wäßrigen Bichromatlösungen vorgenommen. Das Einfüllen geschah mit geeichten 5 ml-Pipetten. Der Einfüllfehler ist hierbei zu vernachlässigen.

Als Alkohol auf 120 mg Einwaage berechnet, bedeuten $0,005$ ml $n/300$ Thiosulfat eine Streuung von $\pm 0,0015 \text{ g-}\frac{0}{100}$. Für den $1 \text{ g-}\frac{0}{100}$ igen Wert ist dies eine Abweichung von $\pm 0,15\%$, für die $1,5 \text{ g-}\frac{0}{100}$ ige Testlösung eine Unsicherheit von $\pm 0,1\%$. Zu bedenken ist jedoch, daß jeder forensische Alkoholwert das Ergebnis aus 9 Einzeltitrationen darstellt; je 3 entfallen auf die täglichen Leerwerte und die Titerbestimmung, 3 weitere sind Substratmessungen. Bei einer Unsicherheit von $\pm 0,1\%$ berechnet sich der auf die gesamten Titrationsvorgänge entfallende 3fache mittlere Fehler mit $\pm 0,3\%$. Das bedeutet gegenüber der Handtitration — ganz abgesehen von der Beseitigung aller individueller Fehler und Mißgriffe — einen erheblichen Gewinn.

Der Anteil dieser Streuung an der Gesamtabweichung wurde an 56 Einzelbestimmungen des $1,5 \text{ g-}\frac{0}{100}$ igen Testwertes der Firma Merck überprüft. Die Lösungen — etwa 120 mg — wurden auf 0,01 mg genau eingewogen. Als Vorlage dienten 200 mg Kaliumbichromat auf 100 ml konz. Schwefelsäure. Das Einfüllen geschah mit gut eingeschliffener Einfüllspritze. Die Menge des Bichromats entsprach einem Titriervolumen

von etwa 9,5 ml n/300 Thiosulfat. Die Kölbchen waren sorgfältig vorgereinigt. Die Untersuchungen erfolgten jeweils an verschiedenen Tagen. Den Untersuchungsreihen lagen je 6 Leerwerte, 7 Alkoholbestimmungen und 3 Titerbestimmungen des Thiosulfats zugrunde. Für den Faktor ergab sich ein Mittel von 0,370. Dieser Wert entspricht der Berechnung. Er zeigt in den einzelnen Untersuchungsreihen eine Abweichung von $\pm 0,0015$. Das bedeutet eine Streuung von $\pm 0,4\%$. Für je 3 Einzelwerte, mit denen das Verfahren rechnet, ergibt sich hieraus ein 3facher mittlerer Fehler von $\pm 1\%$. Von dieser Gesamtstreuung entfallen, wie gezeigt wurde, auf die Titrationsvorgänge $\pm 0,3\%$. Der weitaus größere Anteil, $\pm 0,7\%$, ist den anderen Einflüssen, insbesondere der Ungenauigkeit bei der Einmessung der Chromschwefelsäure und der unzureichenden Sauberkeit der Gefäße, zur Last zu legen.

Prof. Dr. Dr. O. SCHMIDT, Dr. H. J. STARCK und Dr. B. FORSTER,
Göttingen, Geiststr. 7, Institut für gerichtliche Medizin der Universität

A. PONSOLD (Münster) und H. J. HEITE (Marburg): Statistische Untersuchungen über die Höhe des Blutalkoholabfallwertes und seine Streuung (wird später veröffentlicht).

Prof. Dr. A. PONSOLD, Münster i. Westf., v. Esmarch-Str. 86,
Prof. Dr. H. J. HEITE, Marburg a. d. Lahn, Universitäts-Hautklinik

G. HAUCK, IDA RANKE und H. B. WUERMELING (Freiburg) (vortragen von H. B. WUERMELING): Dokumentation von Blutalkoholbefunden mit Maschinenlochkarten.

Verff. empfehlen, bei einer Aufnahme von Blutalkoholbefunden auf Maschinenlochkarten möglichst alle vorhandenen Angaben und Daten zu verarbeiten, um eventuell später auftretende Fragestellungen beantworten zu können. Der damit verbundene Arbeitsaufwand ist nicht viel größer als der, der bei einer gründlichen Sichtung des Materials entsteht. Mit Nachdruck wird auf die Bedeutung eines geeigneten Schlüssels hingewiesen. Der im Institut für gerichtliche Medizin der Universität Freiburg ausgearbeitete und erprobte Schlüssel wird Interessenten zur Verfügung gestellt. Die einheitliche Verwendung dieses Schlüssels durch verschiedene Untersucher wird angeregt, damit ein größeres vergleichbares Material geschaffen wird. Die Anwendung von Maschinenlochkarten für statistische Arbeiten wird empfohlen, da die Einarbeitung nach den gemachten Erfahrungen auch ohne spezielle Ausbildung verhältnismäßig leicht ist, die Kosten des Verfahrens (keine Anschaf-