

letztere mit der schon vorhandenen bestimmt und die Essigsäure endlich aus der Differenz findet.

Zahlreiche Versuche, die ich über den eingangs erwähnten Körper bereits in ähnlicher Richtung ausgeführt habe, bestätigen mir die vollkommene Richtigkeit dieser Trennungen, sowie die Bestimmung des Methylaldehydes auf titrimetrischem Wege nach beiden Methoden.

Dresden, den 1. Juni 1883.

## 267. C. Bischoff: Ueber Vertheilung von Giften im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber Vertheilung von Giften im menschlichen Organismus in Vergiftungsfällen finden sich in der mir zugänglich gewordenen Literatur nur vereinzelte Untersuchungen, auf wenige Gifte beschränkt. Es darf wohl nicht in Frage gestellt werden, dass in vielen Fällen die Ermittlung der Quantität eines nachgewiesenen Giftes für die gerichtliche Klarstellung des Thatbestandes einer Vergiftung eine hervorragende Bedeutung hat. Bestandtheile, welche in geringer Menge in Speisen, Getränken, Arzneien — man denke an Oxalsäure in Vegetabilien, an Blausäure in Liqueuren, Fruchtsäften u. s. w., — enthalten sind, dienen im concreten Fall als Gift. Manche Stoffe, welche als Gifte eingeführt sein können, bilden sich oder finden sich normal oder unter gewissen Bedingungen in begrenzten Quantitäten in dem menschlichen Körper; man denke z. B. an die Entstehung des Phenols bei Fäulniss von Albuminaten. Unter diesen Umständen ist die möglichst genaue quantitative Fixirung eines gemeinhin als Gift bezeichneten Stoffes, der qualitativ als vorhanden nachgewiesen wurde, für die gerichtliche Chemie unerlässlich.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Lesser, Assistenten am hiesigen Institut für Staatsarzneikunde, habe ich die Lösung der umfassenden Aufgabe angestrebt, wie sich in Vergiftungsfällen ein Gift in den einzelnen Organen vertheilt findet. Man erfährt so, welches Organ resp. welche Organe für die Aufsuchung eines bestimmten Giftes von besonderer Wichtigkeit sind; man erfährt, welche Tragweite man der Auffindung einer Quantität eines Giftes in einem bestimmten Organ für den Schluss auf das Statthaben einer Vergiftung beizumessen hat. Wir hoffen, aus den mannigfaltigen Complicationen, welche die Vorbedingungen und der Verlauf von Vergiftungen mit sich bringen, schliesslich bei Sammlung

von mehr und mehr Material gewisse Gesetzmässigkeiten aus den Einzelergebnissen abzuleiten und vielleicht zu der Lösung der Frage beizutragen, ob es möglich sei, aus der Vertheilung eines Giftes im todtten Organismus auf die Zeit, in welcher die Einführung des Giftes erfolgte, einen Rückschluss zu ziehen.

Alle diese Fragen, welche gleich wichtig in das Gebiet der gerichtlichen Chemie wie der gerichtlichen Medicin eingreifen, lassen sich ohne ein näheres Eingehen auf die medicinischen Verhältnisse, Obduktionsbefund, Krankengeschichten u. dergl. nicht erschöpfend behandeln. Hr. Dr. Lesser, welcher die medicinische Seite der Arbeit übernommen hat, und ich werden in den medicinischen Fachjournalen nach Möglichkeit allen uns wichtig erscheinenden Gesichtspunkten in dieser Frage gerecht zu werden suchen, während der Schreiber dieses in den Berichten nur dasjenige niederzulegen beabsichtigt, was vom Standpunkt des gerichtlichen Chemikers aus der Beachtung werth erscheinen dürfte. — Ich glaube, dass es für die Verwerthung der Resultate dieser Mittheilungen, die ich cursorisch zu ergänzen und zu erweitern mir erlauben werde, von nicht untergeordneter Bedeutung ist, dass sich dieselben aus Vergiftungen an Menschen ableiten liessen, sei es, dass Mord, Selbstmord, zufällige Vergiftung oder fahrlässige Tödtung in Frage kamen. Die Mehrzahl ähnlicher, in der Literatur verzeichneter Untersuchungen stützt sich auf Resultate von Beobachtungen an Thieren, deren Organismus erwiesenermassen oft weit geringere, oft grössere Widerstandsfähigkeit, oft sogar Immunität gegen gewisse Gifte aufweist.

Als ich mich der Lösung der chemischen Aufgabe zuwandte, wie im concreten Fall sich die quantitative Bestimmung eines qualitativ erkannten Giftes zu gestalten habe, musste dieser Aufgabe vielfach eine kritische oder praktische Prüfung derjenigen Methoden vorhergehen, welche für die quantitative Abscheidung von Giften aus organischen Gemengen in der Literatur empfohlen werden. Es lässt sich nicht leugnen, dass in dieser Beziehung noch ganz empfindliche Lücken in der gerichtlichen Chemie vorhanden sind. Die Handbücher der Toxikologie, der forensischen Chemie und Medicin beurtheilen den Werth verschiedener Methoden für die Ermittlung der Gewichtsmengen von Giften äusserst ungleich. Es giebt kaum eine giftige Substanz, für welche die Möglichkeit, die Genauigkeit oder die Grenze der quantitativen Isolirung aus organischen Gemengen hinlänglich sicher erwiesen ist. Ich habe daher eine grosse Zahl von Methoden zur Isolirung von Giften auf ihren praktischen Werth geprüft und berichte im Rahmen dieser ersten Mittheilung im Folgenden über einen Theil meiner Erhebungen, insbesondere über Vergiftungen mit Phenol, mit Kaliumchlorat, mit Oxalsäure und Kleesalz, mit Blausäure, Cyankalium und ätherischem Bittermandelöl.

## 1. Vertheilung der Carbolsäure im Organismus bei akuter Vergiftung.

Unter 4 Fällen von Vergiftungen mit Phenol, die mir bisher zur Untersuchung überwiesen wurden, ist nur ein Fall geeignet gewesen, eine quantitative Ermittlung des Giftes in den getrennt übersandten Organen und Sekreten durchzuführen. So ausgedehnt auch die Literatur über Vergiftungen mit Phenol nach äusserlicher wie innerlicher Anwendung in medicinischen Zeitschriften sich vorfindet, so vermisst man doch noch genauere Angaben, wie sich bei Vergiftung mit Carbolsäure dieselbe in den Organen vertheilt zeigt. Im Repertorium für analytische Chemie Jahrg. II, S. 292 hat Fleck über einen Fall von Vergiftung mit Phenol berichtet und die Resultate der quantitativen Abscheidung des Giftes aus verschiedenen Organen oder Organgemengen angegeben.

Was die bisher gebräuchlichen Methoden zum Nachweis des Phenols und zur Isolirung desselben aus Organen und Contentis anlangt, so sind mir in der Literatur und Praxis 3 Wege bekannt geworden, von denen ich nur einen als zweckentsprechend und fast allen Anforderungen für die quantitative Bestimmung genügend bezeichnen kann. Jacquemin<sup>1)</sup> giebt an, dass man die organischen Massen: Blut, Herz, Leber, Lunge u. s. w., mit schwefelsäurehaltigem Wasser mehrmals extrahiren solle. Die geklärten Extrakte mischt er mit dem gleichen Volumen 90procentigen Alkohols, filtrirt und stumpft die Säure durch Natriumcarbonat ab. Falls sich bei dem Zusatz von Natriumhypochlorit und Anilin zu dem Filtrat eine Blaufärbung bemerken lässt, wird der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher letztere beim Verdunsten das Phenol hinterlassen soll. Dragendorff<sup>2)</sup> empfiehlt einestheils die vorbeschriebene Methode, andertheils eine Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure und eine Isolirung des Phenols aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether oder Petroleumäther. Die dritte Methode des Nachweises von Phenol, welche, soweit meine Literaturkenntniss reicht, zuerst von Landolt<sup>3)</sup> mitgetheilt wird, beruht auf Abscheidung des Phenols durch Destillation und Fällung desselben mit Bromwasser als Tribromphenol. Ich habe es für angezeigt gehalten, die verschiedenen Wege auf ihre Verwendbarkeit zur quantitativen Abscheidung des Phenols aus Contentis und Körpertheilen zu prüfen. Als Ergebniss dieser Ermittlungen ist Folgendes mitzutheilen.

Nach Jacquemin's Methode gelingt eine quantitative Isolirung des Phenols nicht. Dampft man wässrigen Alkohol, welcher Phenol enthält, auf dem Wasserbade ein, so verflüchtigt sich merklich Phenol

<sup>1)</sup> Journ. de pharm. et de chim. T. 19, pag. 105.

<sup>2)</sup> Dragendorff, Gerichtl. chem. Ermittlung von Giften I. Aufl. S. 54.

<sup>3)</sup> Landolt, diese Berichte IV, 770.

mit den Alkohol- und Wasserdämpfen. Versucht man, aus phenolhaltigen Flüssigkeiten das Phenol durch Aether zu extrahiren, so hält das Wasser hartnäckig Phenol zurück, wie die Controle der wässrigen Residua mit Bromwasser ergibt, andertheils geht in den Aether Wasser über, welcher beim Verdunsten im Phenol bleibt. Letzterer Mangel haftet auch der Methode an, welche Dragendorff angiebt, ganz abgesehen von dem Uebergang flüchtiger Fettsäuren in das Destillat und dem Verbleiben desselben in dem ausgeschüttelten Phenol. Es können daher beide Wege nicht zu einer quantitativen Abscheidung des Phenols führen. Eine Modification der Jacquemin-Dragendorffschen Methode, welche Bering in dem Repertorium der analyt. Chemie Jahrg. II, S. 258 mittheilt und welche zum Nachweis selbst der geringsten Spuren von Phenol benutzt worden sein soll, glaube ich übergehen zu müssen, da dieselbe die Flüchtigkeit des Phenols mit Wasserdämpfen ganz ignorirend, sehr wohl geeignet erscheint, sehr beträchtliche Gewichtsmengen desselben in Verlust zu stellen.

Für die quantitative Abscheidung des Phenols aus Organtheilen ist das Destillationsverfahren von Landolt von mir seit mehreren Jahren mit Erfolg angewandt worden. Ich kann es freilich nicht ganz bestätigen, dass hierbei in die ersten Antheile des Destillates die Carbonsäure möglichst bald überzugehen pflege; es dauert vielmehr namentlich bei geringeren Mengen sehr lange, ehe man zu einer derartigen Abscheidung des Phenols gelangt, dass auf Zusatz von Bromwasser keine Fällungen von Tribromphenol mehr im Destillate eintreten. Ist jedoch dieser letztere Moment erreicht, so kann die Abscheidung des Phenols als eine nahezu quantitative erachtet werden, da sich die Bestimmung der alsdann noch rückständigen Phenolmengen unter Anwendung empfindlicherer Phenolreagentien, als die Tribromphenolfällung, der quantitativen Feststellung entzieht. Von besonderem Vortheil ist bei der Isolirung des Phenols das constante Durchleiten eines Wasserdampfstromes durch das an sich auf den Siedepunkt des Wassers erhitzte Objekt. Als letzteres wählt man bei Organen, Contentis u. dergl. die mit gleichen Gewichtsmengen einer mindestens zweiprocentigen Schwefelsäure hergestellte Mischung der Organe. Um aus einer Quantität derselben von 1 Kilo-Gewicht 0.5 g Phenol möglichst quantitativ zu isoliren, ist ein Abfangen von etwa 2 Liter Destillates erforderlich. In das erste Drittel des Destillates geht übrigens das grösste Quantum des Phenols über.

Angesichts der Erfahrungen, welche wir seit langem über das normale Vorkommen von geringen Mengen von Phenol im Menschenharn besitzen und der Entdeckungen von Baumann und Brieger über das Auftreten des Phenols und seiner nächsten Homologen bei der Fäulniss von Eiweisskörpern erscheint fast bei jeder Untersuchung von faulen Leichentheilen die Möglichkeit gegeben, Phenol in Destillaten desselben nachzuweisen. Um so wichtiger möchte es sein, die

Quantitäten kennen zu lernen, welche sich bei zweifellosen Phenolvergiftungen noch von demselben isoliren lassen und wie sich im Vergleich hierzu die etwa normal auftretenden Mengen Phenols stellen.

Baumann<sup>1)</sup> giebt an, dass er aus 100 g frischem Pankreas und 100 g nassem Fibrin bei 6 Tage lang andauernder Fäulniss 0.073 bis 0.078 g Tribromphenol, entsprechend 0.0208 bis 0.022 g Phenol erhalten habe. Brieger<sup>2)</sup> stellt die bei verschiedenen Fäulnissversuchen auftretenden Phenolmengen tabellarisch zusammen und giebt als Maximalzahl jener Tabelle an, dass z. B. aus einer Leber von 2000 g Gewicht 0.72 g Phenol bei sechstägiger Fäulniss mit Pankreas- und Schlammferment erzeugt werden. Die Phenolbildung tritt bei Fäulniss mit Kloakenschlamm schon in 24 Stunden merklich auf. Interessant ist, dass das bei der Fäulniss gebildete Phenol allmählich in der faulenden Masse wieder abnimmt. Immerhin ist diese letztangegebene Zahl doch eine so hohe, dass sie dem gerichtlichen Chemiker bei der Untersuchung fauler Organe das Gefühl der Unsicherheit bei der Beurtheilung gewonnener Resultate nicht benehmen wird. Ebenso beunruhigend ist die Angabe, dass bei fortschreitender Fäulniss die Menge des Phenols sich wieder verringert. Es ist a priori kein Grund vorhanden, zu verneinen, dass auch einer Vergiftung entstammendes, dem Körper einverleibtes Phenol auf diese Weise allmählich wieder verschwinden könne.

Ich gestatte mir im Folgenden das Resultat einer Untersuchung mitzuthellen, bei welcher die versehentliche Einführung von 15 Cubiccentimetern einer officinellen Carbonsäure (*Acid. carbol. liquefactum* 100 Theile Phenol + 10 Theile Wasser) den Tod eines Mannes in noch nicht 15 Minuten zur Folge hatte. Die Organe sind ganz frisch zur Untersuchung gelangt. Der Magen wurde mir als ein zu vorzügliches Demonstrationsobjekt nicht mit übersandt, so dass ich bei nur theilweiser Ueberlassung des Magen- und Darminhalts das in den ersten Wegen verbleibende Quantum des Phenols nicht feststellen konnte. Das Ergebniss dieser Untersuchung war folgendes.

Es wurde isolirt:

| Aus Mageninhalt und Dünndarminhalt, Gewicht |                  |
|---|------------------|
| 242 g . . . . .                             | 0.1711 g Phenol. |
| Aus 112 g Blut . . . . .                    | 0.0259 g »       |
| Aus 1480 g Leber . . . . .                  | 0.637 g »        |
| Aus 322 g Niere . . . . .                   | 0.201 g »        |
| Aus 508 g blutfreien Herzmuskels . . . . .  | 0.1866 g »       |
| Aus 1445 g Gehirn . . . . .                 | 0.314 g »        |
| Aus 420 g Gesässmuskel . . . . .            | Spuren.          |
| Aus 12.5 g Urin (Gesammtmenge) . . . . .    | 0.0014 g »       |

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 685; Zeitschr. f. phys. Chemie I, 61 f.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. III, 139.

Die Resultate des von Fleck mitgetheilten und oben citirten Falles von Carbonsäurevergiftung sind die folgenden gewesen<sup>1)</sup>:

|   |                  |
|---|------------------|
| In Magen, Dünndarm nebst Inhalt von 701 g                 |                  |
| Gewicht . . . . .   | 1.2551 g Phenol. |
| In der Leber ( $\frac{1}{3}$ ), der Milz, linke Niere und |                  |
| Blut aus der Unterleibshöhle (616 g) . .                  | 0.7187 g »       |
| In 24.5 g Harn . . . . .                                  | 0.0664 g »       |
| In linker Lunge, Herz und Blut aus der Brust-             |                  |
| höhle (497 g) . . . . .                                   | 0.2617 g »       |
| In 244 g der Mischung der Hälfte des kleinen              |                  |
| Gehirns und einem Theil des grossen                       |                  |
| Gehirns . . . . .   | 0.0558 g »       |

Dass diesen Zahlen gegenüber die durch Verdauung der Eiweissstoffe in den Eingeweiden des Menschen normal sich bildende Quantität von Phenol verschwindend klein ist, erhellt aus einer Mittheilung von Engel<sup>2)</sup>, nach welcher die bei gemischter Nahrung von einem Menschen täglich abgesonderte Phenolmenge 0.015 g beträgt. Munk<sup>3)</sup> fand bei vorwiegend animalischer Nahrung an sich selbst im Mittel nur 0.0011 g Phenol als Tagesausscheidung.

Schwieriger stellt sich schon die Frage bei Untersuchung von faulen Leichentheilen. Ich hatte in einem besonderen Fall die Organe eines sechstägigen Kindes zu untersuchen, das nach Operation einer Kopfgeschwulst und Auflegen einer Comresse mit 95 procentiger Carbonsäure anstatt 2procentigem Carbolöl starb. Die Untersuchung konnte ich erst 28 Tage post mortem ausführen. Resultat derselben war, dass aus Leber, Niere, Blut, Urin Spuren von Phenol isolirt werden konnten, dagegen aus Gehirn und Kopfhaut nichts. Da die Organe hochgradig faul waren, sprach ich mich dahin aus, dass ich es nicht als ausgeschlossen erachten könnte, dass die Bildung des Phenols erst post mortem durch die Fäulniss erfolgt sei. In einem ähnlichen Fall konnte ich nach Einführung eines Esslöffels von 10procentiger Carbonsäure 42 Tage nach dem Tode, der übrigens aus andern Gründen erklärlich war und erst mehrere Tage nach der vermutheten Carbonsäurevergiftung eintrat, folgendes Resultat erlangen. Die Sektion hatte 29 Tage post mortem stattgefunden. Aus Magen, Zwölffingerdarm nebst Inhalt, ebenso aus dem Urin war keine Spur von Phenol zu gewinnen. Aus 20 g der hochgradig faulen Milz konnte ich eine Spur von Phenol als Tribromphenol in schönen Krystallnadeln abscheiden. Auch hier glaubte ich die Entstehung des Phenols lediglich der Fäulniss zuschreiben zu dürfen. Zweifellos belehren diese Fälle,

<sup>1)</sup> Rapert. d. anal. Chemie I, 295.

<sup>2)</sup> Schuchardt u. Maschka, Handb. d. ger. Medicin. Bd. II, 130.

<sup>3)</sup> Gorup-Besanez, phys. Chemie, 4. Aufl., S. 576.

dass namentlich bei der Untersuchung fauler Leichentheile auf Carbonsäurevergiftung eine quantitative Bestimmung des Phenols unerlässlich ist, dass es fernerhin unzulässig ist, auf isolirte Spuren von Phenol hin einen Schluss auf Carbonsäurevergiftung zu machen.

Der von mir oben mitgetheilte und quantitativ untersuchte Fall von Phenolintoxikation zeigt übrigens, wie schnell die Resorption der Carbonsäure und ihre Ueberleitung in die verschiedenen Organe erfolgt. Ich stelle procentisch die erbrachten Resultate nochmals zusammen. Es enthielt:

|              |        |      |         |
|--------------|--------|------|---------|
| Blut . . .   | 0.0231 | pCt. | Phenol. |
| Leber . . .  | 0.043  | »    | »       |
| Niere . . .  | 0.062  | »    | »       |
| Herzmuskel . | 0 0367 | »    | »       |
| Gesässmuskel | Spur.  |      |         |
| Gehirn . . . | 0.0217 | »    | »       |
| Urin . . .   | 0.0112 | »    | »       |

Der Fall belehrt auch darüber, dass die gewöhnlich auf 30 bis 50 g angenommene niedrigste letale Dosis<sup>1)</sup> für den Erwachsenen wesentlich zu hoch gegriffen ist.

## 2. Vergiftung mit Kaliumchlorat.

Die umfangreiche Anwendung des chloresäuren Kaliums, besonders bei Diphteritis und ähnlichen Halsleiden, hat eine beträchtliche Anzahl von Berichten über schädliche Wirkungen genannten Salzes in die medicinische Literatur übergeführt. Gerichtlich-chemische Untersuchungen oder Bestätigungen durch ärzliche Diagnose erkannter Vergiftungen mit Kaliumchlorat sind in der mir zugänglichen Literatur nur äusserst spärlich und unvollkommen mitgetheilt.

Ich halte es nicht für zwecklos, über Erfahrungen, welche ich in 4 Fällen von unzweifelhafter Vergiftung mit Kali chloricum sammeln konnte, zu berichten, da sie in ganz wesentlichen Punkten den Ergebnissen eines sehr umfangreichen Berichtes über gleichartige Vergiftungsfälle, welchen Brouardel und l'Hote in den *Annales d'Hygiène publique*, 3. série, pag. 232 erstatten, entgegenstehen.

An citirter Stelle geben Brouardel und l'Hote an, in einem speciellen Fall folgendermaassen und mit folgendem Resultat operirt zu haben:

Es wurden 349 g eines Gemisches faulender Organe eines Kindes, das am 22. December 1879 gestorben und am 28. December obducirt worden, mit Wasser extrahirt und der filtrirte Auszug dialysirt. Nach 48 Stunden wird das Dialysat in 2 Hälften getheilt und in dem einen qualitativ, im anderen quantitativ sowohl das Kalium wie die Chlor-

<sup>1)</sup> cfr. Maschka, *Handb. d. ger. Medicin* 1882, 130.

säure bestimmt. Zum qualitativen Nachweis der letzteren bedienen sich die Autoren der Reaktion von Fresenius, Entfärbung von Indigolösung bei Gegenwart von schwefliger Säure und ein wenig Schwefelsäure. Zum qualitativen und gleichzeitig quantitativen Nachweis der Chlorsäure versetzen dieselben das Dialysat mit einer Lösung von essigsauerm Silber im Ueberschuss, filtriren das aus den vorhandenen Chloriden entstehende Chlorsilber, behandeln das Filtrat mit schwefliger Säure und wiegen den nunmehr ausfallenden Niederschlag als Chlorsilber. Letzteres wird auf Chlorsäure umgerechnet.

Es gelang den HHrn. Brouardel und l'Hote auf diese Weise 0.31 g chlorsaures Kalium aus 349 g eines Gemisches von Eingeweiden u. s. w. länger als 6 Tage nach dem Tode abzuscheiden. Aus diesem Resultat ziehen sie alsdann noch den Schluss, Seite 257 der citirten Abhandlung, dass bei Annahme von circa 12 kg Körpergewicht des an Kaliumchloratintoxication verstorbenen Kindes mehr als 10 g des Salzes im ganzen Körper vertheilt sein könnten.

In Rücksicht auf jenes Resultat gestatte ich mir eine Reihe von Versuchen mitzuthellen, welche ich über die Isolirbarkeit des chlorsauren Kaliums aus organischen Gemischen angestellt habe. Man kann hierbei selbstredend in Erwägung der hohen Zersetzbarkeit des Kaliumchlorats kann anders als durch Dialyse zu einer Isolirung des genannten Salzes gelangen. Folgende Versuche wurden angestellt:

Versuch 1. 100 g frischen Blutes wurden mit 0.5 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser gemischt bei mittlerer Zimmerwärme sich während 5 Tagen selbst überlassen. Das Gemisch wird auf einen Dialysator gebracht und das Diffusat am nächsten Tage theils in der Brucinprobe, theils in der Reaktion gegen Indigolösung und schweflige Säure in saurer Lösung auf Spuren von Chloraten analysirt. Es fand sich keine Spur von Chlorsäure im Dialysat.

Versuch 2. 100 g Blut werden mit 0.2 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser 2 Tage lang sich selbst überlassen, dann dialysirt. Am dritten Tage ist im Dialysat keine Spur von Chlorsäure nachweisbar.

Versuch 3. 100 g Blut werden mit 0.1 g Kaliumchlorat und 100 g Wasser sofort dialysirt. Nach 18 Stunden wird das Diffusat abgezogen und neues destillirtes Wasser vorgelegt. In letzteres geht nach Prüfung kein Kaliumchlorat mehr über, während in ersterem Dialysat sowohl durch Brucin wie durch Indigo und schweflige Säure Chlorsäure zu finden ist. Die Bestimmung der Chlorsäure führte ich quantitativ aus. Es wurden von 0.1 g Kaliumchlorat 0.051 g wiedergewonnen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass das chlorsaure Kalium nicht, wie aus den Angaben von Isambert, Rabuteau und Hirne erschlossen werden dürfte, völlig unzersetzt den Körper verlassen kann,

vielmehr übereinstimmend mit den Resultaten von Binz und von Tacke in Mischungen mit feuchten organischen Substanzen, namentlich auch mit Blut, sehr bald reducirt wird, dass somit unschwer Fälle möglich sind, wo der chemische Beweis bei ausgesprochenen selbst schnell verlaufenden Vergiftungsfällen mit Kaliumchlorat nicht mehr zu führen ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Kaliumchlorates aus den Dialysaten der Organe bei vermutheten Kaliumchloratintoxicationen gestatte ich mir noch folgende Bemerkungen. Verfährt man nach der Methode, welche Brouardel und l'Hote zur Bestimmung der Chlorsäure und Trennung derselben von Chloriden angewendet haben, indem man zunächst einen Ueberschuss von Silberacetatlösung behufs Abscheidung des Chlors der Chloride zufügt und dann mit schwefliger Säure die Reduktion der Chlorsäure in der bereits Silberlösung enthaltenden Flüssigkeit ausführt, so fällt in ganz beträchtlicher Menge mit dem Chlorsilber auch schwefligsaures Silber, unter Umständen selbst metallisches Silber nieder und man erhält erheblich zu hohe Resultate für die Chlorsäure. Man muss alsdann den Niederschlag mit ziemlich beträchtlichen Mengen nicht zu verdünnter Salpetersäure behandeln, um diese Fehlerquelle zu beseitigen. Wie weit dies von Brouardel und l'Hote geschehen ist, und ob sich nicht aus der Unterlassung dieser Behandlung das mir auffallend erscheinende hohe Resultat für die Chlorsäure in dem oben citirten Vergiftungsfall erklärt, vermag ich nicht zu beurtheilen. Bei den Controlversuchen über die quantitative Trennung der Chloride und Chlorate habe ich nahezu theoretisch-genaue Resultate gewonnen, wenn ich die Lösungen theilte, in der einen Hälfte das Chlor der Chloride mit Silberlösung direkt bestimmte, die andere Hälfte mit schwefliger Säure versetzte und bei gelinder Wärme, sowie durch einen Kohlensäurestrom die schweflige Säure möglichst verjagte. Nach Zusatz nicht zu verdünnter Salpetersäure wird alsdann das gesammte Chlor als Chlorsilber gefällt und der Ueberschuss über das ursprünglich erhaltene Chlor auf Chlorsäure umgerechnet. Ein Austreiben der schwefligen Säure durch Verdunsten zur Trockne ist unzulässig, weil die in der Lösung entstehende Schwefelsäure die Alkalien bindet und freie Salzsäure producirt, welche mit der schwefligen Säure entweicht.

Die Reduktion der Chlorsäure durch Schwefelwasserstoff bietet dem genannten Verfahren gegenüber keinen Vortheil. Eisenvitriol zur Reduktion zu benutzen und in salzsaurer Lösung die Bestimmung des Eisenchlorids zu bewerkstelligen, führt, bei der Möglichkeit des Vorhandenseins von Eisensalzen in den Dialysaten, zu Irrungen.

Hat man in einem Dialysat durch die Brucinreaktion oder die Indigoprobe die Gegenwart von Chloraten festgestellt, liegen jedoch nur Spuren derselben vor, so kann man nach Controlversuchen meiner-

seits getrost auf dem Wasserbade concentriren, ohne eine bemerkenswerthe Zersetzung der Chlorsäure herbeizuführen. Die Dialysate enthalten stets noch mehr oder weniger organische Stoffe. Es wird jedoch keine der mitgetheilten Reaktionen durch dieselben merklich beeinträchtigt. In den concentrirten Dialysaten ist die Bestimmung der Chloride neben den Chloraten sicherer durchführbar, als in dem ursprünglichen Diffusat.

Als Resultat mir zur Untersuchung übergebener Kaliumchloratvergiftungen theile ich in kurzem Resumé folgende 4 Fälle mit.

1. Eine 28jährige Frau hat in  $1\frac{1}{2}$  Tagen 40 g Kali chloricum, vom 23. bis 24. April 1880, theils vergurgelt, theils verschluckt. Am 26. Abends 12 Uhr tritt der Tod ein. Die Sektion fand am 29. April statt. Die Organe begann ich am 30. April zu dialysiren. Es war in Magen, Speiseröhre, Zwölffingerdarm nebst Inhalt, sowie in Blut, Gehirn, Leber, Niere, Herz, welche in 2 Partien zu 346 g und 613 g übersandt wurden, keine Spur von Chlorsäure nachweisbar. Interessant war, dass das Blut, spektroskopisch untersucht, in diesem Falle einen sehr schönen Absorptionsstreifen im rothen Theil des Spektrums neben undeutlichen Streifen von Hämoglobin und Oxyhämoglobin hatte. Ich lasse es dahin gestellt, ob hier ein Hämatin- oder Methämoglobinspektrum vorlag.

2. Tod eines  $1\frac{3}{4}$  jährigen Kindes nach Genuss einer Auflösung von circa 5 g Kaliumchlorat in  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Der Tod trat nach 12 Stunden ein. Die Sektion erfolgte 3 Tage post mortem, die Untersuchung begann am Tage nach der Sektion. Aus den ersten und zweiten Wegen sind qualitativ deutlich nachweisbare Spuren von Kaliumchlorat zu isoliren. Quantitative Bestimmung war unmöglich.

3. Einem 3 jährigen Kinde werden vom 10. bis 14. November 1881 anfangs halbstündlich, später viertelstündlich Einspritzungen von Kaliumchloratlösung (circa 6—7 g auf 200 g Wasser) in den Mund gemacht. Das Kind stirbt am 14. November; am 17. November Sektion. Tags darauf begann die chemische Untersuchung. Aus 32 g Blut, desgleichen aus 83 g von Magen, Darm und Inhalt sind geringe Spuren von Chlorsäure isolirbar. Aus 360 g Leber, Niere und Milz lässt sich Chlorsäure nicht abscheiden.

4. Eine erwachsene Person stirbt 6 Tage nachdem sie innerhalb 2 Stunden 4 Theelöffel chlorsauren Kaliums eingenommen hatte. Aus 830 g Masse der ersten Wege, sowie aus 500 g des Gemisches von Leber, Milz, Niere, Blut ist keine Spur von Chlorsäure isolirbar.

In keinem dieser Fälle ist der Harn zur Untersuchung gelangt, weil sich fassbare Mengen bei der Sektion nicht vorfanden.

Die meinerseits mitgetheilten Ergebnisse dieser chemischen Untersuchungen dürften für den gerichtlichen Chemiker nicht bedeutungslos sein, um so mehr, als sie mit den obigen Angaben von Brouardel

und L'Hote wenig harmoniren. Es dürfte wohl auch etwas sehr gewagt sein, eine aus beliebigen Organen abgeschiedene Menge des Salzes auf das gesammte Körpergewicht, wie dort geschehen ist, umzurechnen.

### 3. Vertheilung der Oxalsäure im Organismus bei Vergiftungen.

Bei vermutheten Vergiftungen mit Oxalsäure oder Oxalaten ist eine quantitative Bestimmung der qualitativ erkannten Oxalsäure unerlässlich. Die Oxalsäure ist im Pflanzenreich äusserst verbreitet und gelangt theils mit Speisen, theils mit pflanzlichen Medikamenten in den Körper, so dass im concreten Fall nur die quantitative Ermittlung der vorhandenen Menge einen Aufschluss über eine den Verhältnissen nach normale oder abnorme Einführung der Säure oder deren Verbindungen zu geben vermag.

Was die Oxalate anbetrifft, welche dem gerichtlichen Chemiker häufiger zu begegnen pflegen, so muss ich hier zunächst bemerken, dass nach meinen Erfahrungen gegenwärtig das eigentliche »Kleesalz«, d. h. das Kaliumbioxalat, seltener im Handel vorkommt, als das vierfach oxalsaure Kalium, das unter demselben Namen als Kleesalz geführt wird. Es erscheint mir nicht unwichtig, hierauf aufmerksam zu machen, weil sich das vierfach oxalsaure Kalium bei dem gewöhnlich benutzten Extraktionsverfahren mit Alkohol anders verhält, als das Kaliumbioxalat. Während das letztere nämlich in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird das vierfach oxalsaure Kalium nach meinen Versuchen durch Digeriren mit absolutem Alkohol vollständig in freie Oxalsäure und unlöslich hinterbleibendes Kaliumbioxalat gespalten. Man findet somit bei dem Extraktionsverfahren mit Alkohol, auch wenn sogenanntes Kleesalz als Mittel zur Vergiftung diente, freie Oxalsäure im Alkohol und darf somit nicht ohne weiteres, wenn in Alkohol lösliche Oxalsäure gefunden ist, auf Vergiftung durch Oxalsäure selbst schliessen. Es ist dies im concreten Falle, wo gerade Zweifel bestehen, ob Kleesalz- ob Oxalsäurevergiftung vorliegt, nicht zu übersehen.

Zu den Vorprüfungen auf Oxalsäure möchte ich folgendes bemerken. Der gerichtliche Chemiker wird nicht selten bei Vergiftungen mit Oxalsäure und namentlich mit Oxalaten durch die medicinische Diagnose im Stich gelassen. Es ist dies um so leichter möglich, wenn sich die Leiche bei der Sektion bereits in vorgerückteren Fäulnisstadien befindet. In der Regel tritt bei Vergiftung mit Oxalaten Erbrechen ein und wird hierdurch eine nennenswerthe, wohl die grösste Quantität des Giftes aus den ersten Wegen entfernt. Nach meinen Beobachtungen tritt auf Organen mit Oxalsäure Vergifteter oft und schnell eine massenhafte Entwicklung von Schimmelpilzen ein. Ich

hege die Ansicht, dass mit letzteren eine Zerstörung noch vorhandener freier oder an Alkali gebundener Oxalsäure möglich ist. Entsteht bei der Fäulniss der Leichentheile Ammoniak, so kann die anfangs eventuell vorhandene saure Reaktion der Leichentheile vollständig vernichtet sein und bei der Vorprüfung der Massen wird man weder freie Säuren, noch saure Salze vermuthen, dieselben somit auch kaum berücksichtigen. Bei dem relativ häufigen Auftreten der Oxalsäurevergiftungen — nächst Schwefelsäure, Kohlenoxyd, Cyankalium und Phosphor sind die Oxalsäurevergiftungen am zahlreichsten — unterlasse ich auch bei indifferentem Verhalten der Organe der ersten Wege niemals die folgende Vorprüfung auf Oxalate, welche, selbst wenn die Oxalsäure im Magen in Calciumoxalat übergegangen sein sollte, nie im Stiche lässt. Untersucht man die Schleimhaut des Magens, resp. den Magenschleim einer mit Oxalaten oder Oxalsäure vergifteten Person mikroskopisch, so findet man in demselben massenhaft kleine Krystalle eingebettet, welche vorwiegend sich als klinorhombische Prismen darstellen. Vereinzelt treten quadratische Oktaëder auf in den bekannten sogenannten Briefcouvertformen. Für die medicinische Diagnose hat Lesser diesen Befund zuerst verwerthet. Das Verhalten dieser Krystalle gegen Reagentien anlangend, habe ich festgestellt, dass dieselben durch Alkohol, Aether, Ammoniak, Natronlauge und Eisessig nicht verändert werden, durch mässig concentrirte Salzsäure jedoch schnell in Lösung gehen. Ganz besonders charakteristisch und am besten geeignet für die Aufsuchung der meist kleinen Krystalle, welche in dem Magenschleim mit den verschiedensten Formelementen anderer Art, die Täuschungen herbeiführen können, zusammengelagert sind, ist die Beobachtung der mikroskopischen Objekte im polarisirten Licht. In letzterem treten die Krystalle leuchtend aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, und man kann sich mit den oben bezeichneten Reagentien von der Widerstandsfähigkeit derselben überzeugen, zugleich aber ebenfalls vorhandene störende Beimengungen beseitigen, welche einestheils durch Alkohol und Aether, andernteils durch Alkalien oder durch Eisessig in Lösung übergehen. Nach ihrem Verhalten erscheint es kaum zweifelhaft, dass in den Krystallen Calciumoxalat vorliegt, das sich aus dem im Magensaft vorhandenen Chlorcalcium gebildet hat.

Zu der Krystallform des Calciumoxalats möchte ich mir erlauben, folgendes anzuführen: Man ist bisher bei der Untersuchung der Körpersekrete auf Oxalsäure nur im Harne dem oxalsauren Kalk begegnet. In letzterem tritt nach den Untersuchungen von Fürbringer<sup>1)</sup> der oxalsaure Kalk, wenn krystallisirt, stets im quadratischen Krystall-

<sup>1)</sup> Fürbringer, Deutsch. Arch. f. klin. Medicin, Bd. 16, p. 521.

system auf, wenn auch die Formen selbst grosse Mannigfaltigkeit besitzen. Es scheint überall da, wo die Ausscheidung des oxalsauren Kalkes langsam geschehen kann, die Entstehung der Krystalle des quadratischen Systems zu erfolgen, während bei plötzlicherer oder schnellerer Ausscheidung klinorhombische Krystalle entstehen. Auch in dem Pflanzenreich begegnen wir beiden Krystallsystemen in den Formen des Calciumoxalats, anscheinend ebenfalls durch die Schnelligkeit der Ausscheidung bedingt. Die Krystalle selbst sind wahrscheinlich verschiedene Hydrate, zu deren Bildung bekanntermaassen der oxalsaure Kalk disponirt. Unter den Mineralien treffen wir im Wewellit monoklinisches Calciumoxalat, somit ebenfalls eine andere Krystallform, als die vorzüglich in den Harnsedimenten constatirt wird.

Mit Hülfe des polarisirten Lichtes lassen sich auch im Blute und in Organen, namentlich reichlich in den Nieren mit Oxalsäure Vergifteter, die Krystalle des Calciumoxalats leicht auffinden. Im Blute trifft man meistens kleine Quadratoktaëder, selten klinorhombische Prismen. Hauptobjekt für die Vorprüfung ist jedoch immer die Magenwand und die Darmwand, beziehungsweise der darauf haftende Schleim.

Ueber das Schicksal der Oxalsäure wird angegeben, dass dieselbe im Organismus zu Kohlensäure oxydirt werde. Immerhin sind auch aus den zweiten Wegen oft noch ganz bemerkenswerthe Mengen von Oxalsäure isolirbar, wenn nicht allzu schnell und nicht allzu langsam verlaufende Vergiftungen mit Oxalsäure oder Oxalaten vorliegen.

Die Methode der Isolirung der Oxalsäure anlangend habe ich zu dem in den Handbüchern der gerichtlichen Chemie Gesagten relativ wenig hinzuzufügen. Zweckmässig ist es, zunächst mit Alkohol, ohne Zusatz von Säure, zu extrahiren, um freie oder ich will sagen halbgebundene Oxalsäure des Kaliumtetroxalats zu isoliren. Alsdann folgt eine Extraktion mit Wasser, um oxalsaure Alkalien abzuschneiden. Die Rückstände dieser Behandlung digerire ich mit verdünnter Salzsäure, um Calciumoxalat in Lösung überzuführen. Die ersten alkoholischen Auszüge lassen nach dem Verdampfen und nochmaligem Aufnehmen der Residua mit absolutem Alkohol, sowie auf Zusatz einer mit Essigsäure angesäuerten Calciumchlorid- oder Calciumacetatlösung, meist reinen oxalsauren Kalk als Niederschlag ausfallen. Die wässrigen Auszüge, welche in der Regel keine reinen Fällungen von oxalsaurem Kalk geben, dampfe ich meistens zunächst für Trockne ein und extrahire aus den Residuis die Oxalsäure mit Alkohol, angesäuert mit ein wenig Salzsäure. In den Rückständen kann man die Bestimmung des Kaliums vornehmen, wenn Anhaltspunkte auf eine Kleesalzvergiftung vorliegen, hat aber selbstverständlich auf den normalen Alkaligehalt der Organe Rücksicht zu nehmen. Die mit Salzsäure hergestellten Lösungen der Organtheile, in welchen das Calciumoxalat sich befindet, haben meist eine braune Färbung. Sie lassen sich in der Regel gut filtriren. Das

Filtrat stumpfe ich mit einem sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak ab. Es fällt nunmehr oxalsaurer Kalk, in geringen Mengen jedoch auch phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammoniakmagnesia aus. Die Niederschläge erscheinen in der Regel bräunlich; sie werden nach der Decantation mit verdünnter Essigsäure digerirt. Letztere nimmt Phosphate und viel organische Substanz auf. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Essigsäure, sowie mit Alkohol, erhält man nach nochmaligem Aufnehmen des Niederschlages mit Salzsäure und erneutem Fällen meist wenig gefärbte Niederschläge, in denen die Oxalsäure sich zweckmässig durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmen lässt.

Ich berichte über eine Anzahl von Oxalsäurevergiftungen, wie folgt:

1. Vergiftung mit Oxalsäure. 24jährige Person. Tod sehr schnell nach noch nicht einer Stunde eingetreten. Sektion und Beginn der chemischen Untersuchung 2 Tage nach dem Tode. Ich erhielt aus 358g Magen nebst Inhalt 0.75g krystallisirte Oxalsäure, wenig Calciumoxalat; aus 412g Leber, Milz, Niere und Herz 0.0135g Calciumoxalat, dagegen 0.95g an Alkali gebundener Oxalsäure; aus 100g Blut 0.0467g an Alkali gebundene Oxalsäure, Spuren von Calciumoxalat.

2. Vergiftung mit Phosphor und Oxalsäure zugleich. Tod nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Untersuchung 2 Tage nach dem Tode begonnen. Vor dem Tode war Erbrechen erfolgt.

In 215g Magen nebst Inhalt: 0.446g Gesamtoxalsäure; in 100g Darm nebst Inhalt 0.4g Gesamtoxalsäure; in 400g Leber und Blut 0.012g an Kalk gebundene Oxalsäure.

3. Vergiftung mit Oxalsäure. Tod nach noch nicht  $\frac{1}{4}$  Stunde.

Aus 2240g Magen, Speiseröhre, Darm und Inhalt  
(vorwiegend freie Oxalsäure) 2.28g;  
aus 770g Leber (gebundene Oxalsäure) 0.285g;  
aus 180g Herzblut (gebundene Oxalsäure) 0.0435g;  
aus 350g Herz (gebundene Oxalsäure) 0.0206g;  
aus 290g Nieren (gebundene Oxalsäure) 0.0145g;  
aus 40g Harn (gebundene Oxalsäure) 0.0076g;  
aus 730g Gehirn und 590g Gesässmuskel: keine Oxalsäure.

4. Vergiftung mit Kleesalz. Aertzliche Diagnose ohne Anhaltspunkt. Tod eines 19jährigen Mädchens nach noch nicht 15 Minuten. Uebersendung der Organe erst 25 Tage nach dem Tode. Mikroskopische Untersuchung der Magenwand reichlich Krystalle von Calciumoxalat, desgleichen Zwölffingerdarm, sowie auch die Niere. Auf den Organen sind starke Vegetationen von Schimmelpilzen. Resultat der Untersuchung ist:

- aus 142g Magen nebst Inhalt sind 0.5555g freie (resp. halbgebundene) Oxalsäure isolirbar, 0.311g demnächst in wässrige Lösung übergehende Oxalsäure und 0.3021g erst in Salzsäure übergehende Oxalsäure abzuscheiden;
- aus 16g vom Zwölffingerdarm nebst Inhalt (ganzes Objekt der Untersuchung wiegt 25g) sind Spuren von Oxalsäure nur als Calciumoxalat zu erhalten;
- aus 52g eines Gemisches von Leber und Niere (78g Gesamtobjekt!) nur Spuren gebundener Oxalsäure isolirbar.

5. Versuchte Vergiftung mit vierfach oxalsaurem Kali. Tod durch einen Schnitt in den Hals nach Einführung des Giftes. Untersuchung 2 Tage nach dem Tode begonnen:

- aus 340g Magen nebst Inhalt und Darm 0.0275g Gesamt-oxalsäure;
- aus 40g Harn 0.0162g Oxalsäure als Calciumsalz;
- aus 525g Blut, Leber, Niere, Milz, Hirn, Herz (Gemisch) 0.0595g Gesamtoxalsäure.

Die niedrigen Zahlen sind bedingt durch die sehr geringe Löslichkeit des vierfach oxalsauren Kaliums in Wasser.

#### 4. Vergiftungen mit Blausäure, Cyankalium und ätherischem Bittermandelöl.

Es haben mir bisher 10 Fälle von Vergiftungen mit Cyangiften zur chemischen Feststellung des Thatbestandes vorgelegen. In 5 Fällen konnte eine quantitative Ermittlung des Cyanwasserstoffs erfolgen.

In der Literatur finden sich verschiedene Methoden zur Abscheidung der Blausäure aus organischen Gemengen angegeben, ohne dass über die Zuverlässigkeit derselben mit Bezug auf quantitative Ermittlungen ausreichende Belege beigebracht wären.

Während Taylor<sup>1)</sup> und in gleicher Weise Mohr<sup>2)</sup> für die Abscheidung ohne Beimengung einer Säure oder von Alkohol eintritt, ist in dem Handbuch der Toxikologie von Th. u. A. Husemann<sup>3)</sup> die Destillation der, wenn nöthig mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Massen, als geeignet zur quantitativen Abscheidung der Blausäure bezeichnet angegeben. Dragendorff<sup>4)</sup> empfiehlt als zweckmässiger die Destillation unter Zusatz von Weinsäure aus wässriger Lösung und trägt dafür Sorge, dass die Temperatur nicht über 105—110° steige. Er sammelt die Destillate von je 3 zu 3ccm und

1) Taylor, Die Gifte, herausgegeben von Dr. Seydeler, III, p. 139.

2) Mohr, Toxikologie, p. 91.

3) Th. u. A. Husemann, Toxikologie, p. 195.

4) Dragendorff, Gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften.

giebt an, dass in der Regel in den ersten Theilen des Destillates die Blausäure zu finden sei. Indem er weiterhin betont, dass ein Theil der Blausäure bei der Destillation mit Wasser bei 100° C. sich zersetze, verwirft er das von anderer Seite empfohlene Durchleiten eines Luftstroms, da seiner Ansicht nach gerade der Luftsauerstoff die Zersetzung der Blausäure beschleunige.

Sonnenschein <sup>1)</sup> bringt die zerkleinerten Organtheile mit starkem Alkohol in einem Destillirapparat und fängt das Destillat in concentrirter Silbernitratlösung auf. Er unterhält die Destillation unter jeweiligem Ersatz des Alkohols, so lange noch eine Trübung der Silberlösung erfolgt. Hager <sup>2)</sup> empfiehlt dasselbe Verfahren mit verdünntem 40 procentigem Alkohol. Sokoloff <sup>3)</sup> fordert, dass man die zu untersuchenden Körpertheile in mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser entweder einer 2 bis 3 Tage lang andauernden Destillation auf dem Wasserbade unterwerfen solle oder sich mit einer 24 stündigen Destillation bei höherer Temperatur (Sand- oder Oelbad) begnüge, unter geeigneter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Er behauptet nach dieser Methode in einem besonderen Fall z. B. folgendes Resultat erhalten zu haben:

»Einem Hunde von 12250 g Gewicht werden 57 mg Blausäure gegeben; Agonie 10 Stunden (?); der Hund wurde in Kirchhofserde begraben und nach 60 Tagen noch durch 3 tägige Destillation auf einem Sandbade im Ganzen 51,2 mg Blausäure wiedergewonnen. Die Blausäure wurde im Destillat durch Titriren mit Silberlösung bestimmt und musste das Destillat behufs Entfernung von Schwefelwasserstoff erst eine Behandlung mit Kali und Bleiacetat unterworfen werden. — Das Resultat dürfte den Erfahrungen zahlreicher gerichtlicher Chemiker zuwiderlaufen. Sorokin <sup>4)</sup> giebt als das Resultat seiner Versuche an, dass die Blausäure nur äusserst langsam bei der Destillation wässriger Lösungen in das Destillat übergehe und dass zur vollständigen Abscheidung man mindestens 2 pCt. des Gesamtvolumens der betreffenden Flüssigkeit abdestilliren müsse. Er betrachtet die Rektifikationsmethode weder für den qualitativen, noch für den quantitativen Nachweis der Blausäure verwendbar und empfiehlt das Durchleiten von Luft oder Kohlensäure oder von Wasserstoff durch die wässrigen blausäurehaltigen Massen. Die blausäurehaltigen Dämpfe oder Gase fängt er in Kalilauge auf. Naudin und de Montholou <sup>5)</sup>, an deren Beobachtungen sich Sorokin anlehnt, geben an, dass in wässriger Lösung das Kalium-

<sup>1)</sup> Sonnenschein, Handbuch der gerichtlichen Chemie.

<sup>2)</sup> Hager, Handbuch der pharmac. Praxis.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1023.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 708.

<sup>5)</sup> Diese Berichte IX, 1433.

cyanid durch Kohlensäure quantitativ in Blausäure und Kaliumcarbonat gespalten werde.

Es erschien mir nicht zwecklos zu sein den Werth der vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Abscheidung der Blausäure zu controliren und habe ich unter anderen folgende Versuche angestellt:

1. 100 ccm Blut, verdünnt mit 100 ccm Wasser, werden mit 10 ccm einer titrirten Kaliumcyanidlösung versetzt, in welchen 0,049 g Cyanwasserstoff enthalten waren und nach Zusatz von 2 g Weinsäure aus dem Paraffinbade destillirt. Das Destillat wird direkt in Silberlösung aufgefangen. Nach Wägung des Silbers wurden 0,0355 g Cyanwasserstoff in 2 Stunden isolirt. Der Rückstand riecht noch schwach nach Blausäure, giebt jedoch beim weiteren Destilliren keine merkliche Trübung mit Silberlösung. Beim Verlauf des Versuches stört das Schäumen des wässrigen Blutes ungemein.

2. 100 ccm Blut werden mit 200 ccm 90 procentigen Alkohol gemischt, mit 2 g Weinsäure angesäuert und mit 10 ccm derselben titrirten Cyankaliumlösung, äquivalent 0,049 g Blausäure versetzt. Es werden nach 15 Minuten 0,023 g Cyanwasserstoff isolirt, in den folgenden 1½ Stunden nur 0,0012 g Cyanwasserstoff. Bei weiterer Destillation tritt kaum noch Trübung des Destillates durch Silberlösung ein.

3. 100 ccm Blut gemischt mit 100 ccm Wasser, 10 ccm der titrirten Cyankaliumlösung ohne Zusatz einer Säure werden gelinde im Wasserbade erwärmt, unter Durchsaugen von Kohlensäure durch die blausäurehaltige Mischung. Nach zwei Stunden sind 0.0154 g Cyanwasserstoff übergetrieben. In den folgenden 13 Stunden isolirte man 0.0052 g Blausäure.

4. 100 ccm Blut mit 200 ccm Alkohol und 2 g Weinsäure werden unter Zusatz von 10 ccm der titrirten Kaliumcyanidlösung destillirt, während ein Luftstrom durch die Masse hindurchgesogen wird und das Destillat in Silberlösung eintritt. Der Versuch nahm 3 Stunden 40 Minuten in Anspruch. Es wurden 0.0452 g von 0.049 g Cyanwasserstoff wieder gefunden.

5. Zur Controle des Ergebnisses ad 4 werden 100 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol, 2 g Weinsäure mit 10 ccm derselben Kaliumcyanidlösung unter Durchsaugung eines Luftstromes destillirt, bis keine Trübung des Destillates mehr eintritt. Nach zwei Stunden ist die Blausäure quantitativ isolirt worden. Im Destillat fanden sich 0.049 g Blausäure, dieselbe Quantität, die der zu destillirenden Mischung zugesetzt worden war.

Aus einer zahlreichen Reihe anderer Versuche habe ich ermittelt, dass bei der Destillation ohne Einleiten des Destillats in Silberlösung eine beträchtliche Quantität von Cyanwasserstoff auch bei bester Condensation nicht zur Abscheidung gelangt. Hat man schwefelwasser-

stoffhaltige Massen, so fällt mit dem Cyansilber Schwefelsilber nieder, das allenfalls durch Ammoniak von ersterem getrennt werden kann. Quantitative Bestimmungen sind alsdann kaum genügend sicher durchzuführen. Es versteht sich von selbst, dass im besonderen Falle der quantitativen Bestimmung der qualitative Nachweis vorherzugehen hat. Bezüglich der letzteren kann ich im wesentlichen die Resultate von Link und Möckel<sup>1)</sup> über die Empfindlichkeitsgrenze der Blausäurereaktionen bestätigen. Als beste Methode zur quantitativen Abscheidung der Blausäure muss ich nach meinen Versuchen das Abdestilliren aus mit Weinsäure angesäuerten, mit Alkohol hergestellten Mischungen unter Durchleiten eines Luft- oder Kohlensäurestroms bezeichnen, bei gleichzeitigem Abfangen des Destillats in concentrirter Silbernitratlösung.

Es sind von nur in 5 gerichtlichen Untersuchungen folgende Quantitäten von Cyanwasserstoff in den zur Untersuchung vorgelegten Organen nachgewiesen worden. Als Methode diente die Destillation mit Alkohol unter Anwendung eines Luftstroms in 3 Fällen, in einem Falle die Destillation mit Alkohol allein, in dem letzten Falle, einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl, die Destillation mit Wasser und Durchleiten von Wasserdampf.

#### Localisation des Cyanwasserstoffs im vergifteten Organismus.

1. Kindesleiche. Tod durch Cyankalium. Organe frisch. Section 2 Tage, Beginn der Untersuchung 3 Tage nach dem Tode, im December 1882.
  - a. Aus 97 g Magen, Schlund, Speiseröhre, Zunge 0.0044 g Cyanwasserstoff.
  - b. Aus 257 g Dünn- und Dickdarm 0.0077 g Cyanwasserstoff.
  - c. Aus 30 g Blut aus dem Herzen 0.0028 g »
  - d. Aus 229 g Leber 0.0078 g Cyanwasserstoff.
  - e. Aus 43 g Niere 0.0002 g »
  - f. Aus 23 g Milz 0.0013 g »
  - g. Aus 30 g Herzmuskel 0.00088 g Cyanwasserstoff.
  - h. Aus 207 g Gehirn 0.0020 g »
  - i. Aus dem Urin, dem Gesässmuskel, dem Schenkelmuskel war Cyanwasserstoff nicht zu isoliren.
2. Mannesleiche. Tod durch Cyankalium im December 1882. Section 2 Tage, Beginn der Untersuchung 3 Tage nach dem Tode. Organe völlig frisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 2193.

- a. Aus 223 g Magen nebst Inhalt, Zwölffingerdarm und Speiseröhre 0.0692 g Cyanwasserstoff.
  - b. Aus 595 g Dünndarm nebst Inhalt 0.0186 g Cyanwasserstoff.
  - c. Aus 122 g Niere 0.0031 g Cyanwasserstoff.
  - d. Aus 505 g Leber 0.017 g »
  - e. Aus 138 g Herz 0.0025 g »
  - f. Aus 352 g Gehirn 0.0144 g »
  - g. Aus Urin und aus dem Gesäßsmuskel kein Cyanwasserstoff.
3. Weibliche Leiche. Tod 18. 8. 82; Section 21. 8. 82. Beginn der Untersuchung 21. 8. 82. Vergiftung durch Cyankalium.
- a. Aus 347 g Magen und Inhalt 0.041 g Cyanwasserstoff.
  - b. Aus 249 g Darm und Inhalt unwägbar Spuren.
  - c. Aus 85 g Blut 0.002 g Cyansilber = 0.0004 g Cyanwasserstoff.
  - d. Aus 445 g Leber 0.0044 g Cyanwasserstoff.
  - e. Aus 132 g Niere 0.0024 g »
  - f. Aus 78 g Urin nichts.
  - g. Aus 145 g Herz 0.0016 g »
  - h. Aus 220 g Gehirn Spuren »
  - i. Aus 207 g Schenkelmuskel Spuren.
4. Männliche Leiche. Tod durch Blausäure am 27. 3. 80. Section 31. 3. 80; Beginn der Untersuchung eodem die.
- a. Aus 520 g Magen, Darm nebst Inhalt 0.04 g Cyanwasserstoff.
  - b. Aus 140 g Blut aus dem Herzen 0.013 g »
  - c. Aus 190 g Herz 0.0091 g Cyanwasserstoff.
  - d. Aus 390 g Leber, Niere und Milz 0.0125 g Cyanwasserstoff.
5. Männliche Leiche. Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl. Tod am 23. 6. 81. Section und Untersuchung begonnen am 25. 6. 81.
- a. Aus 250 g Magen nebst Inhalt werden 8.13 g Bittermandelöl, welches nahezu 3 pCt. Cyanwasserstoff enthält, abgeschieden. Die Gesamtmenge des isolirten Cyanwasserstoffs betrug 0.36 g.
  - b. Aus 100 g Blut Spuren von Blausäure und Bittermandelöl.
  - c. Aus dem Urin keine Blausäure, auch keine Hippursäure.
  - d. Aus dem Gehirn Spuren von Blausäure, kein Bittermandelöl.
  - e. Aus 400 g Leber und Milz geringe Spuren Cyanwasserstoff und Bittermandelöl.
  - f. Aus 100 g Nieren Spuren von Bittermandelöl, keine Blausäure.

Aus obigen Ermittlungen glaube ich, entgegengesetzt den Anschauungen Sokoloff's, der Untersuchung der Muskeln eine untergeordnete Bedeutung beimessen zu müssen. Ich glaube ferner den Schluss ziehen zu dürfen, dass bei akuter Blausäurevergiftung Cyanwasserstoff in den Urin nicht übergeht. Abgesehen von der Untersuchung des Magens und Darminhalts treffen wir den grössten Gehalt an Cyanwasserstoff im Blute an. Der Blutgehalt der Organe dürfte im wesentlichen auf für den Gehalt an Blausäure maassgebend sein. Der Herzmuskel, von Blut befreit, unterscheidet sich bemerkenswerth von den übrigen Körpermuskeln durch seine Fähigkeit, Cyanwasserstoff in sich aufzunehmen.

Berlin, Mai 1883.