

(Aus der Unterrichtsanstalt für Staatsarzneikunde der Universität Berlin [Vorstand:  
Geh.-Rat Prof. *F. Strassmann*].)

## Zum mikrochemischen Nachweis der Blausäure bei Vergiftungen.

Von

**Dr. Ferdinand v. Neureiter,**

Assistent am Institut.

Mit 2 Textabbildungen.

Unlängst habe ich gemeinsam mit *Brunswik*<sup>1)</sup> eine mikrochemische Blausäurereaktion, die *Brunswik*<sup>2)</sup> als Erster für pflanzenphysiologische Zwecke ausgearbeitet hat, auf ihre Verwendbarkeit für die gerichtliche Medizin in Vergiftungsfällen durch zahlreiche Tierversuche erprobt. Gestützt auf das einwandfreie Ergebnis dieser Experimente an Tieren, die doch hierin im Wesen die gleichen Verhältnisse wie beim Menschen bieten, haben wir diese Methode auch zum Nachweis der Blausäure und ihrer Verbindungen in der menschlichen Leiche empfohlen, obwohl uns noch das Schlußstück in der Beweiskette, die Erprobung an menschlichem Leichenmaterial, fehlte. Diesen Mangel wettzumachen, war erst möglich, als mir nach langem vergeblichen Warten ein günstiges Geschick einen Fall einer Cyankaliumvergiftung in die Hände spielte, den ich nach unserer Methode untersuchen konnte. Über das Ergebnis dieser Prüfung sei im Folgenden kurz berichtet.

Am 30. VI. 1922 gelangte im Leichenschauhause zu Berlin die Leiche des 43jährigen Kanzleiangestellten W. Sch., der angeblich am 27. VI.  $\frac{1}{2}$ 9 Uhr vormittags verstorben ist, zur gerichtlichen Obduktion. W. Sch. soll nach den Angaben seiner Frau in der Nacht vom 26. VI. auf den 27. VI. in betrunkenem Zustande heimgekehrt sein. Er hätte sich dann sofort zu Bett gelegt und die Nacht über ruhig geschlafen. Um ca. 8 Uhr morgens von seiner Frau geweckt, habe sich W. Sch. gleich nach dem Erwachen um seine Brieftasche, in welcher der am Vortage ausbezahlte Monatsgehalt gewesen sein soll, umgesehen. Als er diese nicht habe finden können, sei er mit dem Rufe: „Jetzt ist es Schluß“ aufgestanden. Kurze Zeit nachher habe ihn seine Frau in der Küche mit einem Fläschchen, das eine wäßrige klare Flüssigkeit enthalten haben soll, hantieren gesehen. Um ca.  $\frac{1}{2}$ 9 Uhr vormittags sei er dann auf den zur Wohnung gehörenden Balkon gegangen und hätte stehend das Fläschchen ausgetrunken. Gleich danach sei er nach hinten umgesunken und „bewußtlos“ geworden. Ein dringend herbeigeholter Arzt hätte nur den Eintritt des Todes feststellen können. Soweit die Erhebungen, als sie in dem bei der Leichenöffnung vorliegenden Polizeibericht enthalten waren.

Die Obduktion selbst — von Geheimrat Prof. *Strassmann* und Dr. *Dyrenfurth* ausgeführt, lehrte, daß die Todesursache in einer Cyankalium- bzw. Blausäurevergiftung gelegen war, wie aus dem Blutreichtum des Gehirnes, aus dem Geruche der eröffneten Leibeshöhlen und des Mageninhaltes nach bitteren Mandeln und aus der entzündlich geröteten und geschwellenen Magenschleimhaut, die, reichlich mit grünlich-glasigem Schleim bedeckt, seifig anzufühlen war, füglich gefolgert werden konnte. Nebenbei sei noch bemerkt, daß sich auch in diesem Falle jene Ansammlung von grünlich-glasigem, fadenziehendem Schleime in Rachen und Kehlkopf vorfand, auf die als einen regelmäßig zu erhebenden Befund Hofrat *Haberda-Wien* im Unterricht bei Besprechung der Cyankaliumvergiftung immer hinweist.

Die Organe dieser Leiche wurden nun der von *Brunswick* und *mir* angegebenen mikrochemischen Untersuchung auf Blausäure zugeführt, deren Gang kurz folgender ist:

Dem Gehirne, dem Herzmuskel, der Niere, der Leber, der Lunge, der Milz und der Magenwand sowie dem Blute, dem Mageninhalt und dem Harn der Leiche wird je ein  $\frac{1}{2}$ —1 ccm großes Stückchen oder eine entsprechende Menge der Flüssigkeit entnommen, die Organ-

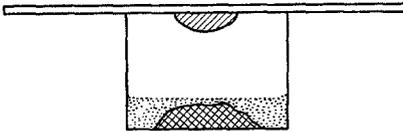


Abb. 1.

teilehen hierauf in kleine Glasgefäße mit einem Fassungsraum von etwa 30 mm mal 25 mm mal 15 mm eingetragen und mit etwas konzentrierter Oxalsäure versetzt bzw. durchfeuchtet. Vorher hat man sich auf gereinigten Objekt-

trägern, die das Glasgefäß an Länge und Breite überragen müssen, je einen Tropfen des Reagens — 1% wässrige Silbernitratlösung durch Zusatz von Methylenblau kornblumenblau gefärbt — vorbereitet. Diese Objektträger werden nun mit dem Tropfen nach unten zum Verschlusse der mit dem Untersuchungsmaterial und der Oxalsäure bereits beschickten Glasschälchen verwendet. (Siehe Abb. 1).

Im Laufe von längstens 2 Stunden spielt sich nun bei Anwesenheit von Blausäure folgende Reaktion ab: Schon bei Zimmertemperatur dunstet die aus dem zu untersuchenden Objekt durch die Oxalsäure freigemachte Blausäure ab, das heißt, es entwickelt sich in der abgeschlossenen Glaskammer eine Blausäureatmosphäre, die, da um 7% leichter als Luft, langsam in die Höhe steigt und vom hängenden Silbernitrat tropfen absorbiert wird. In diesem Tropfen bildet sich nun bald eine — häufig auch schon makroskopisch wahrnehmbare — weißliche Trübung, die bei der Betrachtung unter dem Mikroskop erkennen läßt, daß sie aus einem Gewirre kleinerer und größerer feinsten blaugefärbter Nadeln von Silbercyanid besteht. Diese Krystalle, die nur

bei hochgradigen Blausäuregehalt mehr zusammengebacken sind und daher weniger schön ausfallen, sind äußerst charakteristisch und decken sich vollkommen mit den beim Umkrystallisieren von amorphem Silbercyanid in heißem  $K_2CO_3$  erhaltenen Krystallformen. (Siehe Abb. 2a.) Bemerkte sei noch, daß bei Anwesenheit von flüchtigen, reduzierenden Substanzen im Untersuchungsobjekt häufig an der Tropfenoberfläche ein „Silberspiegel“ entsteht, der aber im Mikroskop als eine braune körnige Haut ohne Krystallnatur sehr leicht von den darin eingebetteten blauen AgCN-Krystallen zu unterscheiden ist. Daß hierbei wirklich AgCN-Krystalle und nicht Silbersalze anderer gasförmiger Stoffe, (wie  $Ag_2CO_3$ ,  $AgCl$ ,  $AgSCN$ ), welche ja bei dieser Versuchsanordnung allein in Betracht kommen, entstanden sind, kann durch die folgende „Umkrystallisationsprobe“ erwiesen werden:

Dem Präparat wird zunächst eine 30—50%  $HNO_3$  zugesetzt oder mittelst eines Filtrierpapierstreifens unter dem Deckglase durchgesaugt. Hierbei verschwinden Silbercarbonate sofort, während die blauen Silbercyanidkrystalle ungelöst bleiben.

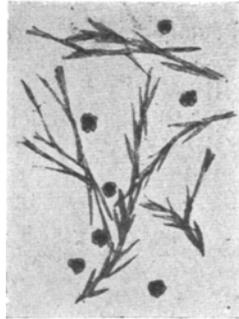


Abb. 2 a.

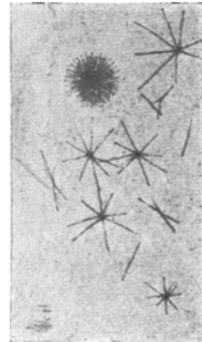


Abb. 2 b.

Erwärmt man das mit einem Deckglas bedeckte und mit verdünnter  $HNO_3$  vorbehandelte Präparat vorsichtig bis zum Auftreten von kleinen Blasen über einer Kerzenflamme, so sind sämtliche AgCN-Krystalle in Lösung gegangen, fallen aber zum Teil beim Erkalten des Präparates in Form von feinen Nadeln und Nadelbüscheln neuerlich aus. (Siehe Abb. 2b.) Silberchlorid und Silberrhodanid sind selbst in heißer verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich.

Nach dieser oben skizzierten Methode, die sich *Brunswick* und mir im Tierexperiment bestens bewährte, sind die Organteilchen der Leiche des W. Sch. auf Blausäure und deren Verbindungen untersucht worden. Das Ergebnis war, daß im Mageninhalt, in der Magenwand und im Blute außerordentlich reichlich (schon nach 15 Minuten trat eine makroskopisch sichtbare Trübung im Tropfen auf), im Gehirn, in der Lunge und in der Milz sehr reichlich, im Herzmuskel, in der Leber und in der Niere reichlich Blausäure — durch den Befund sicherer AgCN-Krystalle im hängenden Silbernitratropfen gekennzeichnet — nachgewiesen werden konnte. Im Harn wurde HCN nicht gefunden.

Kontrollversuche mit Glaskammern, die teils leer, teils mit den Organen einer anderen Leiche beschickt waren, ergaben ein vollkommen negatives Resultat.

Der Ausfall dieser Untersuchung zeigt also, daß die von *Brunswik* und mir gehegten Erwartungen betreffs der Verwendbarkeit dieser Methode in der forensischen Praxis keineswegs überspannt waren. Sie kann daher mit gutem Gewissen dem gerichtlichen Mediziner empfohlen werden, der auf diese Weise eine eindeutige, rasch und einfach ausführbare Methode zum Nachweis der Blausäure und deren Verbindungen bei Vergiftungen an die Hand bekommt und damit den anderen nur als „Vorproben“ zu wertenden Reaktionen (Guajak-Kupfersulfatprobe, Wasserstoffsuperoxyd- oder spektroskopische Probe) völlig entraten kann, zumal auch die Empfindlichkeit unserer Probe sehr groß ist; läßt sich doch mit ihr nach den Angaben *Brunswiks*<sup>3)</sup> noch aus einem  $\frac{1}{16}$  ccm (einem Normaltropfen) einer Cyankaliumlösung 1 : 400 000 (= 0,00025%) die Blausäure nachweisen, was einer HCN-Verdünnung von 1 : 1 000 000 (= 0,0001%) entspricht.

Die Empfehlung dieser Methode als einer empfindlichen und chemisch eindeutigen Reaktion zum Nachweis der Blausäure und deren Verbindungen in Vergiftungsfällen erscheint somit gerechtfertigt. Damit ist aber, wie ich hoffen darf, ihr praktischer Wert noch nicht erschöpft. Die Beschäftigung mit dieser Probe brachte nämlich die Anregung zu Versuchen, die darauf abzielen, die Differentialdiagnose zwischen einer Leuchtgas- und Kohlendunstvergiftung durch den Nachweis des Cyans zu fördern; konnte doch auf diese Weise die Blausäure nicht nur im Leuchtgas, welches z. B. in Wien am 22. II. 1922 pro 1 cbm 0,064 g HCN enthielt, sondern auch im Blute leuchtgasvergifteter Tiere und Menschen immer nachgewiesen werden, während die Untersuchung der Leichenorgane von 3 Personen, die in einer Kohlendunstatmosphäre abgestorben waren, negativ ausgefallen ist. Da aber leider meine Versuche in dieser Richtung, die eine sichere Beherrschung gasanalytischer Methoden verlangen, noch nicht zum Abschlusse gekommen sind, muß ich mich vorläufig mit diesen Andeutungen begnügen, zumal auch vor Empfehlung einer solchen Differentialdiagnose geklärt sein muß, ob die Blausäure als ein niedermolekularer Körper ähnlich wie das hochmolekulare Merkaptan beim Durchströmen durch den Erdboden festgehalten wird oder nicht, eine Aufgabe, die ich demnächst experimentell zu lösen beabsichtige. Durch die Bearbeitung dieser Probleme auf den hohen Cyangehalt des Leuchtgases aufmerksam gemacht, lag es nahe, eine Nachprüfung und Ergänzung der Behauptung *Schumms*<sup>4)</sup> zu versuchen, der vermeint hat, daß die schon von *Ferchland* und *Vahlen*<sup>5)</sup> experimentell gefundene erhöhte Giftigkeit des Leuchtgases gegenüber einer Luftatmosphäre,

welche die gleiche CO-Konzentration wie das Leuchtgas besitzt, durch den Cyangehalt des Leuchtgases bedingt sei, eine Vermutung, die in der Erfahrung von der gesteigerten Giftigkeit des Leuchtgases in der Nachkriegszeit, in der die Reinigungsverfahren bei der Leuchtgasfabrikation eingestandenermaßen weniger vollkommen sind als früher, eine wichtige Stütze findet. In dieser Richtung sind Versuche, die von *Brunswik* und mir gemeinsam angestellt werden, bereits im Gange.

---

#### Literatur.

- <sup>1)</sup> *Brunswik, H.* und *F. Neureiter*, Über den mikrochemischen Nachweis der Blausäure bei Vergiftungen. Wien. klin. Wochenschr. 1922 (im Erscheinen). —  
<sup>2)</sup> *Brunswik, H.*, Der mikrochemische Nachweis pflanzlicher Blausäureverbindungen. Sitzungsber. der Akad. Wien, Mathem.-naturw. Kl. Abt. I, Bd. **130**, H. 10. 1921. —  
<sup>3)</sup> *Brunswik*, l. c. S. 396. — <sup>4)</sup> *Schumm*, In der biologischen Abteilung des ärztlichen Vereins in Hamburg, Sitzung vom 30. III. 1909. Autoreferat Münch. med. Wochenschr. 1909, Nr. 29, S. 1508ff. — <sup>5)</sup> *Ferchland* und *Vahlen*, Über Verschiedenheit von Leuchtgas und Kohlenoxydvergiftung. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. **48**, S. 106—115. 1902.
-