

(Aus der Gerichtlich-chemischen Untersuchungsstelle des Medizinalkomitees der Universität München am Institut für Pharmazeutische und Lebensmittelchemie.  
Vorstand: Prof. Dr. B. Bleyer.)

## Beitrag zur Kenntnis der Fluorvergiftungen\*.

Von  
Dr. J. Sedlmeyer.

Der nachstehend beschriebene Fall einer Vergiftung mit einem Salz der Kieselfluorwasserstoffsäure dürfte insofern einen wertvollen Beitrag zur Erweiterung der immer noch verhältnismäßig spärlichen Kenntnisse über Fluorvergiftungen bringen, als hier zweifellos ein sehr schwerer, aber durch verschiedene glückliche Umstände nicht tödlich verlaufener Vergiftungsfall vorliegt, bei dem die einzelnen Krankheitserscheinungen von Beginn bis Ende gut beobachtet wurden, wie dies sonst selten der Fall ist.

Der 35jährige Schmiedemeister D. erkrankte am 5. V. 1929 früh 8 Uhr fast unmittelbar nach Einnahme seines aus 1 Tasse Kaffee und 2 Stück im eigenen Haushalt gebackenen Kuchens bestehenden Frühstückes. Die Krankheitserscheinungen äußerten sich von Anfang an gleich sehr heftig in Übelkeit, wiederholtem Erbrechen, Schwindelgefühl, so daß D. zum Aufsuchen des Bettes genötigt wurde, ohne damit die erhoffte Besserung zu finden. Es stellten sich weiterhin starke Kreuzschmerzen ein, Steifheit des ganzen Körpers, die jede Körperbewegung, so auch das Aufrichten des Körpers hemmten. Der Erkrankte ließ zunächst keinen Arzt holen, erst als sich sein Zustand verschlimmerte und ihm lebensbedrohend erschien, wurde ein Arzt gerufen, der den Kranken in hohem Fieber, mit raschem, starkem Puls (130 Schläge) und mit in kurzen Abständen sich wiederholenden, krampfhaften Anfällen fast der gesamten Körpermuskulatur, besonders der Arm-, Bein- und Bauchmuskeln antraf. Das Zwerchfell kontrahierte sich heftig, die gesamte Muskulatur befand sich in einem ständig erhöhten Tonus. Die kleinen Pupillen reagierten sehr träge, das vormittags noch sehr heftige Erbrechen setzte zeitweise aus, die Urinausscheidung stockte vollkommen, was sich durch die nachträgliche Konstatierung einer schweren akuten Nierenentzündung erklärte. Schweißausbruch war fast ständig vorhanden. Da die Backenmuskulatur sich ebenfalls in einem krampfhaften Zustande befand, war auch das Sprechen nur schwer möglich. Die Sehnenreflexe waren überall erhöht. Der behandelnde Arzt konnte sich über die Art der Vergiftung, die nach seiner Beobachtung unzweifelhaft vorlag, nicht schlüssig werden. Am nächsten Tage früh 1 Uhr, also 17 Stunden nach der Einnahme des Frühstückes, wurde ein 2. Arzt beigezogen, der ebenfalls Krampferscheinungen an den Armen, am Kreuz, sowie an der Kiefermuskulatur

\* Vgl. hierzu Dtsch. Z. gerichtl. Med. **15**, 369 (1930) und den nachfolgenden Artikel.

feststellte. Beide Hände waren um diese Zeit in eigentümlicher Beugstellung einwärts gerollt. Der schwarz gefärbte, Eiweiß und rote Blutkörperchen enthaltende Urin, zeigte eine akute Nierenentzündung an. Der jetzt fieberfreie Kranke litt immer noch an Erbrechen und Krämpfen. Auch im Laufe des 2. Tages (6. V. 1929) war noch Eiweiß im Urin enthalten, Erbrechen trat ebenfalls noch ab und zu auf. Dazu gesellte sich jetzt noch eine Bronchitis. Innerhalb der nächsten 6—7 Tage klangen die einzelnen Vergiftungserscheinungen zwar allmählich ab, aber noch etwa 12 Wochen lang klagte D. über Magenschmerzen.

D. führt die Erkrankung auf den Tags vorher (4. V. 1929) im eigenen Haushalt gebackenen und zum Frühstück am 5. V. 1929 genossenen Kuchen zurück und läßt am Tage nach der Erkrankung (6. V. 1929) wegen dieses Vorfalles Anzeige erstatten mit dem Bemerkten, daß in seinem Hause schon wiederholt Speisen schlecht, ja auch ungenießbar gewesen seien. Er verdächtigt seine 20jährige Stieftochter der Tat, mit der Begründung, daß sie ihn vermutlich vergiften wolle, um in den Besitz seines Anwesens zu kommen und heiraten zu können; da ihm der von der Stieftochter auserwählte Mann nicht gefalle, habe er diese Heirat nicht gebilligt.

Der noch vorhandene Kuchen wurde beschlagnahmt und zur chemischen Untersuchung hierher eingesandt, ebenso eine verhältnismäßig kleine Urinprobe und ein Stück abgehobenen Grasbodens, auf den der Erkrankte erbrochen haben sollte. Der Kuchen, eine Art Gesundheitskuchen, von dem nur einige Ausschnitte fehlten, hatte ein durchaus normales Aussehen. Höchstens die Kleinheit der Poren konnte nach Kenntnis der Sachlage nachträglich etwas auffallen. Eine Glasur, Bestreuung mit Zucker u. dgl. war nicht vorhanden. Die verschiedenen Querschnitte zeigten eine gleichmäßige Beschaffenheit der Poren; Klümpchen, weißliche Einstreuungen, klitschige Stellen, Wasserstreifen usw. fanden sich nicht. Die anfänglich mitgeteilten Krankheitserscheinungen, wobei nur von Erbrechen und Durchfall die Rede war, riefen zunächst bei uns den Verdacht einer Arsenvergiftung wach, weshalb der Kuchen in erster Linie auf das Vorhandensein von arsenhaltigen Beimengungen (Arsenik) untersucht wurde, um so mehr, als durch einen mit weißen Mäusen vorgenommenen Fütterungsversuch eine tödliche Wirkung des Kuchens auf diese Tiere festgestellt worden war. Bei der an verschiedenen Kuchenstücken vorgenommenen chemischen Untersuchung konnten jedoch Arsenverbindungen nicht nachgewiesen werden. Auch Baryumsalze, an die in zweiter Linie zu denken war, da sie zum Teil ähnliche Krankheitserscheinungen hervorrufen, waren nicht vorhanden. Dagegen verlief die weiterhin mit einzelnen Kuchenstücken vorgenommene Untersuchung auf fluorhaltige Verbindungen positiv. Der qualitative Nachweis wurde in der Weise vorgenommen, daß verschiedene Proben jeweils mit Kalkmilch durchfeuchtet und sodann verascht wurden. Die erhaltene Asche wurde im Platintiegel mit konzentrierter

Schwefelsäure übergossen und der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, dessen konvexe Seite mit einer in der üblichen Weise mit Schriftzügen versehenen Benzoe-Kollodiumschicht<sup>1</sup> überzogen war. Schon die Intensität der dabei erhaltenen Ätzfiguren ließ auf eine Beimengung von Fluorverbindungen in erheblicher Menge schließen. (Über die weitere Isolierung und die quantitative Bestimmung siehe später.)

Der Befund wurde sofort zwecks Einleitung der erforderlichen Schritte, gleichzeitig auch zur Verhütung weiteren Unheils der Behörde übermittelt, die Beschlagnahme des zum Kuchenbacken verwendeten Mehles angeregt und eine Probe davon zur Untersuchung angefordert.

Die daraufhin eingesandte Mehprobe wies rein äußerlich die Eigenschaften eines fein ausgemahlten Backmehles auf. Die mikroskopische Untersuchung ließ neben Weizenmehl eine weiße, salzartige, mikrokristallinische Beimengung erkennen. Bei der sog. Chloroformprobe<sup>2</sup> wurde ein weißes Salz ausgeschieden, das sich bei der näheren chemischen Untersuchung als Kieselfluornatrium (Natriumsilicofluorid,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) identifizieren ließ. Für die quantitative Bestimmung schien nach verschiedenen Vorversuchen gegenüber den sonst üblichen Bestimmungsmethoden<sup>3</sup> eine Modifikation der Chloroformprobe, wobei das Chloroform durch den spezifisch schwereren Tetrachlorkohlenstoff<sup>4</sup> ersetzt wurde und die damit durchgeschüttelten Proben sodann wiederholt zentrifugiert wurden, als die günstigste Methode. Dies um so mehr, als es so auch möglich war, das beigemengte Natriumsilicofluorid als solches praktisch restlos zu erfassen und zur Wägung zu bringen; das so durch Zentrifugieren mit Tetrachlorkohlenstoff zu Boden gesunkene Natriumsilicofluorid erwies sich als stärkefrei, die obenauf schwimmende Stärke andererseits als frei von kieselflußsaurem Natrium. Auf diese Weise wurden im Mehl (lufttrocken) 11 % Natriumsilicofluorid gefunden. Die beim Mehl gemachten Erfahrungen, und vor allem der große Vorteil, das beigemengte kieselflußsaure Natrium als solches bestimmen und dem Gericht als Corpus delicti vorweisen zu können, veranlaßte uns, diese den praktischen Verhältnissen angepaßte Bestimmungsart auch auf den vorliegenden Kuchen anzuwenden. Der Kuchen wurde zu diesem Zweck bei  $100^\circ$  getrocknet und gepulvert; nach mehrmaligem Sieben durch ein feines Haarsieb, erneutem Trocknen und Pulvern gelang es schließlich, ein staubfeines Pulver zu erhalten, aus dem sich dann ebenso wie beim Mehl durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff und Zentrifugieren ein einheitlicher, stärkefreier Rückstand abscheiden ließ. Der Gehalt des abgeschiedenen Pulvers an anderen Salzen, wie sie bei der Kuchenbereitung zugesetzt zu werden pflegen, z. B. Kochsalz, Backpulver usw., war dem qualitativen Ausfall der Prüfung zufolge so gering, daß er für den vorliegenden Fall unbedenklich vernachlässigt werden durfte. Es ließen sich so in dem Kuchen (auf lufttrockenes

Material bezogen) 4,15% Natriumsilicofluorid ermitteln. Verschiedenen Versuchen zufolge war die Verteilung im Kuchen und im Mehl eine ziemlich gleichmäßige. Bei der Mehlprobe muß jedoch berücksichtigt werden, daß die verhältnismäßig kleine Probe von nur 50 g sich durch die Art der Entnahme und das Verschicken an und für sich etwas durchmischen konnte für den Fall, daß die Verteilung vorher noch keine gleichmäßige gewesen sein sollte. Allerdings muß nach Sachlage, insbesondere auf Grund der später von der Ehefrau des D. zu Protokoll gegebenen Wahrnehmungen bei der Verwendung des Mehles, nunmehr angenommen werden, daß das Mehl vorher nicht gleichmäßig mit dem Gift durchsetzt war, sondern daß letzteres, sei es nun absichtlich oder unabsichtlich, in das Säckchen mit Mehl hineingeschüttet wurde, wobei auch bei etwaigem mehrmaligem Umrühren eine gleichmäßige Mischung schlechterdings gar nicht erfolgen konnte.

Die Untersuchung des eingesandten dunkelgefärbten Harnes im Gewichte von 75 g verlief negativ; allerdings war der größte Teil desselben auf die zuerst ausgeführte Arsenprüfung verwendet worden. Ebenso war auch die Untersuchung des abgehobenen Rasenstückes negativ, was schließlich nicht zu verwundern ist, da die Untersuchung derartiger Gegenstände infolge der Art ihrer Entnahme in der Regel wenig erfolgreich ist.

Die zur Auffindigmachung des Täters angestellten richterlichen Erhebungen brachten zu Tage, daß im Hause des D. schon des öftern verschiedene Speisen von einzelnen Familienmitgliedern wegen ihres eigentümlichen, widerlichen, angeblich teils salmiakähnlichen, teils salzigen Geschmackes zurückgewiesen wurden und daß auch schon gelegentlich anscheinend leichtere Erkrankungen wie Erbrechen und Magenbeschwerden auf den Genuß solcher Speisen hin aufgetreten sind. Man schob seinerzeit die Schuld dem Geschirr, dem Wasser, der Wasserleitung, dem Essig, dem Salz, im Kochgeschirr angelegten Grünspan und Rost zu. Das Mehl verdächtigte man vorerst nicht, da ja anfänglich die damit bereiteten Speisen einwandfrei waren, ja man glaubte schließlich gar, ganz besonders die Ehefrau, daß hier Hexerei im Spiele sei. An die Möglichkeit einer Beimischung von Gift dachte man angeblich bis zum letzten Vorfall überhaupt nicht. D. selbst hält auf das letzte Vorkommnis hin aus dem bereits angegebenen Grunde seine Stieftochter für die Giftmischerin. Die Mutter glaubt anfänglich nicht daran und die Familienverhältnisse, soweit bekannt, rechtfertigen einen solchen Verdacht ebenfalls nicht, weshalb wohl auch behördlicherseits von einer Inhaftnahme abgesehen wurde. Die wiederholt einvernommene Tochter bestreitet auch jede Schuld und ist wie die Mutter *jetzt* der Überzeugung, daß *nur* das im Haushalt verwendete Mehl die Ursache der ungenießbaren Speisen und der Erkrankungen bilde. Über die Herkunft des Mehles erfährt man nun, daß im Haushalt früher nur aus selbstgebaute Getreide hergestelltes Mehl Verwendung gefunden hat; da dieses aber immer sehr schwarz gewesen sei, habe man im Frühjahr 1929 beim Kaufmann des Ortes ein Säckchen „weißes“ Diamantmehl (plombiertes Originalsäckchen mit 5 Pfund) gekauft. Während bei der Verwendung des eigenen Mehles nie etwas vorgekommen ist, sind nach dem Kauf des neuen Mehles Unregelmäßigkeiten aufgetaucht. Zum erstenmal wurde dieses Mehl beim Backen von Rohrnudeln verwendet, die tadellos waren. Die 2. Verwendung fand das Mehl zur

Herstellung von sog. Boeuf à la mode, wobei die Soße nach Angabe der Ehefrau D. einen derartig *scharfen Geschmack nach Soda oder Lauge* aufwies und *im Hals so fürchterlich brannte*, daß sie kein Mensch genießen konnte und selbst vom Hunde verschmäht wurde. Zum drittenmal wurde genanntes Mehl zu Schweinefleisch mit Kraut verwendet, auch diese Speise erregte *Schmerzen im Halse* und war ungenießbar. Die 4. Verwendung fand das Mehl zur Herstellung einer Roulade (Mehlspeise), nach deren Genuß die Ehefrau D. wiederholt erbrechen mußte. Der hier in Frage stehende Gesundheitskuchen war das 5. Versuchsobjekt für das Mehl. Beim Teiganrühren wurde in der üblichen Weise eine Probe des Teiges versucht und dabei bereits ein übler Geschmack wahrgenommen. Angeblich ist durch diese Kostprobe die Stieftochter leicht erkrankt. Die Stieftochter ihrerseits bezeichnet den Geschmack der mit diesem Mehl gekochten Speisen als stark sauer wie stark versalzen; sie kratzten im Halse, brannten auf der Zunge und im Magen. Nach der Fertigstellung des Kuchens hat die Ehefrau D. ihrem Mann vom Genusse abgeraten, da sie dem Kuchen eben auf Grund der beim Teiganrühren bereits gemachten Wahrnehmungen nicht recht traute. Trotzdem ließ sich D. nicht abhalten und aß zum Frühstück 2 große Stücke von dem Kuchen. Nach seiner Erkrankung haben auch noch einige andere Personen, Familienangehörige und Bekannte, davon gekostet und sind angeblich daraufhin leicht erkrankt. In einem Falle wurde die Beobachtung gemacht, daß Tee, in den ein Stück Kuchen getaucht wurde, schleimig wurde, eine Beobachtung, die dem ahnungslosen Laien natürlich äußerst befremdlich erscheinen mußte, uns aber, die wir die Beimengung des Kuchens jetzt kennen, erklärlich ist. Die Ehefrau kommt nun auf Grund ihrer Beobachtungen zur Ansicht, daß das Mehl in seinen oberen Schichten ohne fremdartige Beimengung war, daß aber mit zunehmender Tiefe das Mehl im Säckchen immer mehr der giftigen Beimengungen enthalten haben mußte. Sie äußert den Verdacht, daß mit dem Mehle in der Mühle etwas vorgekommen sein müßte, daß entweder ein Racheakt oder eine Fahrlässigkeit vorliege mit der uns eigentümlich anmutenden Begründung, daß die dort bediensteten Frauen alle möglichen Abtreibmittel in ihrem Besitz hätten und daß andererseits in den Mühlen verschiedenartige Ungeziefermittel in größerer Menge zur Anwendung kämen. Auf Grund der sorgfältig amtlichen Erhebungen mußte eine derartige Beimengung von seiten der Mühle praktisch ausscheiden. Bei dem in plombierten Originalsäckchen gelieferten Mehl handelte es sich um ein Produkt einer der größten und modernst eingerichteten Mühlen Westdeutschlands. Die Ausführung eines Racheaktes erscheint dortseits unmöglich: Einmal bestünden dort keine Kündigungsfristen, etwa nötige Entlassungen würden auf der Stelle vorgenommen; zum anderen würden Füllung und Plombierung der Original-5-Pfund und -10-Pfund-Säckchen maschinell vorgenommen, die übrigen Arbeiten erfolgten am laufenden Bande. Auch diesseits muß ein Verschulden von seiten der Mühle und auch der Zwischenhändler für ausgeschlossen erachtet werden, ganz abgesehen davon, daß bei einer derartigen Beimengung notwendigerweise auch andererseits Beanstandungen und Klagen hätten kommen müssen.

Die monatelang fortgeführte richterliche Voruntersuchung brachte Sachdienliches über die Täterschaft nicht mehr zutage. Obwohl schließlich auch die Mutter der Angeschuldigten von der Unschuld ihrer Tochter nicht mehr überzeugt war und das Gift letzten Endes nur im Hause des D. hineingekommen sein konnte, setzte die Staatsanwaltschaft dennoch die Angeschuldigte außer Verfolgung und stellte das Verfahren ein. Es mag letzten Endes dabei vielleicht die Erwägung mit eine

ausschlaggebende Rolle gespielt haben, daß die Stieftochter ja selbst auch genötigt war, die mit dem vergifteten Mehl bereiteten Speisen zu genießen und man schlechterdings nicht annehmen konnte, daß das sonst lebenslustige Mädchen sich mitvergiften wollte. Infolgedessen konnte schließlich eine andere Person mindestens ebensogut als Täter in Frage kommen, sei es nun, daß eine absichtliche oder fahrlässige Handlung vorlag.

Wenn auch angeblich die Familie D. nie ein Ungeziefermittel im Hause hatte, so ist diese Angabe doch mit Vorsicht aufzunehmen. Uns persönlich erscheint, eben für den Fall, daß eine absichtliche Handlung der Stieftochter auszuschließen ist, eine Fahrlässigkeit im Bereich der nächsten Möglichkeit zu liegen. Nur zu oft begegnet man dem Unfug, daß Gifte in gewöhnlichen, nicht bezeichneten Papiertüten abgegeben oder in solche umgefüllt werden. Eines Tages wird dann der Inhalt dieser Papiertüte für Mehl gehalten und achtlos ohne Überlegung dem übrigen, im Haushalt gerade befindlichen Mehlvorrat zugegeben. In unserem Bezirk haben sich in den letzten Jahren zwei solche Fälle mit Arsenik ereignet, wobei jedesmal 2 Personen diese Fahrlässigkeit mit dem Leben bezahlen mußten. Über diese beiden Fälle soll in nächster Zeit hier berichtet werden.

---

#### Literaturverzeichnis.

<sup>1</sup> Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **49**, 204 (1925). — <sup>2</sup> Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. 5. Aufl. **1**, 668 (1926). — <sup>3</sup> Z. Unters. Nahrungsmitt. usw. **49**, 31 (1925). — <sup>4</sup> Chem.-Ztg **31**, 350 (1907).