

Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Heidelberg
(Vorstand: Prof. Dr. BERTHOLD MUELLER).

Studien zur Cyankalium-Vergiftung mit Hilfe einer Testfleckenmethode.

Von

P. SEIFERT.

Mit 2 Textabbildungen.

Im Jahre 1947 veröffentlichten A. O. GETTLER und L. GOLDBAUM¹ eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Mengen von Blausäure in biologischem Material. Sie beruht auf der für Blausäure spezifischen Berliner Blau-Reaktion. Es gelingt mit der von den Autoren angegebenen Technik noch äußerst kleine Mengen von HCN nachzuweisen, was forensisch von großem praktischen Wert erscheint, da man an Leichenmaterial, das schon einige Zeit offen gelegen war, noch Blausäure nachweisen kann.

Bei der Methode handelt es sich um eine Testfleckenmethode. Das Prinzip besteht darin, daß man den aus dem Untersuchungsmaterial durch Ansäuern unter Erwärmen in Freiheit gesetzten Cyanwasserstoff in einem einfachen Apparat durch ein mit Ferrosulfat und Natronlauge präpariertes Testpapier hindurchsaugt. Beim Behandeln des Papiers mit verdünnter HCl entsteht bei Gegenwart von HCN im Untersuchungsmaterial ein blauer Fleck von sich bildendem Berliner Blau, dessen Intensität direkt proportional der HCN-Menge ist. Durch Vergleich mit einer Reihe von Berliner Blau-Flecken, die von bekannten HCN-Mengen unter gleichen Versuchsbedingungen gegeben wurden, kann demnach die im Untersuchungsmaterial vorhandene Menge direkt abgelesen werden.

Die Bestimmung wird in einer einfachen Apparatur vorgenommen, wie sie die Abb. 1 zeigt. A ist ein weillumiges 50 cm³ fassendes Reagensglas, das mit einem 2fach durchbohrten Gummistopfen und Einfülltrichter versehen ist. Durch einen Waschflascheneinsatz ist A mit der eigentlichen „Seele“ der Apparatur, den sog. Glasflanschen (ground-glass flange connections) verbunden. Letztere sind aufeinander eingeschliffen und nehmen zwischen sich das Testpapier auf. Glashäkelchen dienen zur Sicherung mit Gummibändchen oder Drahtspiralen. Eine lichte Weite von 10 mm hat sich für die Praxis als besonders günstig erwiesen. Die Empfindlichkeit kann jedoch durch eine Verengung des Lumens erhöht werden, wodurch die Flecken zwar kleiner, dafür

aber entsprechend intensiver werden. Abb. 2 zeigt die Glasflanschen mit einer mit ihnen gewonnenen Standardtestfleckenreihe.

Zur *Herstellung des Testpapiers* löst man 5 g Ferrosulfat (krist. p. a. Merk) in 50 cm³ destillierten Wassers und filtriert, falls ein unlöslicher Rückstand bleibt. In diese Lösung taucht man ein Blatt Filterpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 1575), welches 5 min in der Lösung verbleibt, dann herausgenommen und an einer Klammer an der Luft getrocknet wird. Das trockene Papier wird dann für einen kurzen Augenblick in eine 20%ige Natronlauge eingetaucht und erneut an der Luft getrocknet. Aus dem trockenen schmutzig grün gefärbten Papier schneidet man runde Scheiben vom Flanschdurchmesser heraus. Diese gebrauchsfertigen Testpapiere lassen sich über einen Zeitraum von mehreren Monaten verwenden, wenn sie kühl und im Dunkeln aufbewahrt werden.

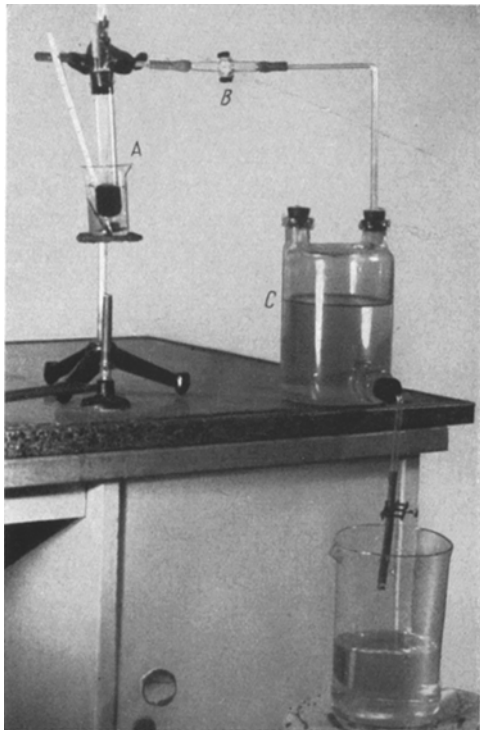


Abb. 1. Apparatur A Reaktionsgefäß; B Glasflanschen; C MARIOTTESche Flasche.

Den Vorgang der Entstehung von Berliner Blau, wenn HCN mit dem Papier in Berührung kommt und anschließend mit verdünnter HCl behandelt wird, wobei das Papier bis auf den Berliner Blau-Fleck wieder völlig weiß wird, hat man sich wie folgt vorzustellen: Das Ferrosulfat reagiert mit der Natronlauge unter Ausfällung von Ferrohydroxyd. Das 2wertige Eisen wird beim Trocknen durch den Luftsauerstoff teilweise

zu 3wertigem Fe oxydiert. Im Testpapier haben wir demnach ein Gemisch von 2- und 3wertigem Fe in Form der Oxyde und Carbonate neben Na₂CO₃ vorliegen. Enthält das Untersuchungsmaterial HCN, so entsteht in der Feuchtigkeit der mit der Blausäure übergelenden Wasserdämpfe aus dem 2wertigen Fe Ferrocyanid und weiter Ferrocyannwasserstoffsäure. Da letztere eine stärkere Säure ist als die Kohlensäure, entsteht das Na₄[Fe(CN)₆], Natriumferrocyanid. Bei der anschließenden Behandlung mit HCl wird das durch Oxydation des Luftsauerstoffs entstandene Fe₂O₃ zu FeCl₃ gelöst, das sich augenblicklich mit dem Natriumferrocyanid zu Berliner Blau, Ferriferrocyanid, umsetzt.

Die Entstehung des Berliner Blau-Flecks erfolgt erst bei der Behandlung mit HCl, was von Bedeutung wird für später zu besprechende Befunde mit der Methode.

Genaue Vorschrift: C wird mit Wasser gefüllt, in B ein Testpapier eingelegt und in A 2 cm³ bzw. Gramm des Untersuchungsmaterials (Mageninhalt, Blut, Urin oder Gewebe) eingebracht. Nachdem man sich vom allseitigen dichten Verschuß der Apparatur überzeugt hat, wird durch den Einfülltrichter mit 10 cm³ einer 10%igen H₂SO₄ angesäuert. Stark eiweißhaltige Flüssigkeiten werden zweckmäßig mit Trichloressigsäure angesäuert, wodurch das Eiweiß ausgefällt und ein Schäumen vermieden wird. Nachdem A in ein mit kurz zum Sieden erhitzten Wasser gefülltes Becherglas eingestellt wurde, wird der Quetschhahn an D geöffnet. Man richtet die Ausflußgeschwindigkeit so ein, daß die 2 Liter fassende Flasche in 5—7 min ausgelaufen ist. Nach dieser Zeit wird das Testpapier in 20 cm³ 10%iger HCl gebadet, bis das Papier bis auf den Berliner Blau-Fleck völlig weiß geworden ist. Dann wird das Papier einige Minuten in destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Das getrocknete Testpapier wird dann mit einer Serie von Standard-Testflecken verglichen, die man unter gleichen Bedingungen mit bekannten Blausäuremengen (reinstes Cyankalium) gewinnen kann. Die Standard-Testflecken sind lange Zeit haltbar, wenn man sie auf Pappe aufklebt, verglast und stets im Dunkeln aufbewahrt.

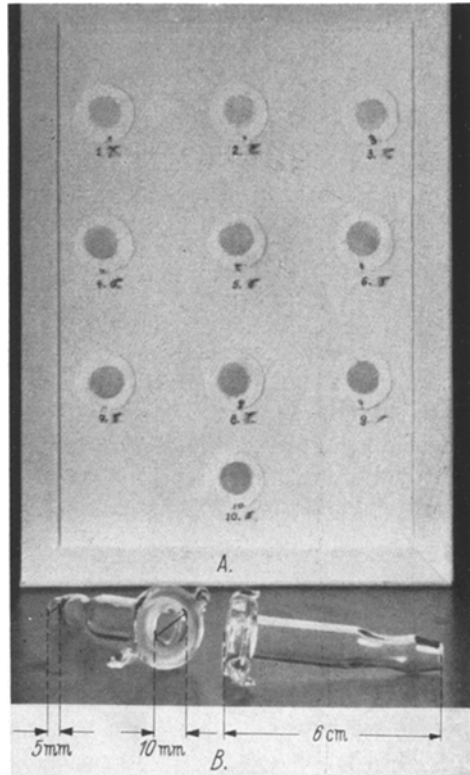


Abb. 2. A Testflecken von 1—10 γ (in natura blau); B Glasflanschen.

20—30 Bestimmungen lassen sich mit der Methode in 8 Std bequem durchführen. Die Durchführung der Bestimmung ist so einfach, daß sie auch einem wenig geschulten Personal nach kürzester Zeit anvertraut werden kann. Die Methode ist als ideale Routinemethode zur Blausäurebestimmung anzusehen. GETTLER und GOLDBAUM konnten noch HCN-Mengen von 0,1 γ erfassen, was durch unsere eigenen Untersuchungen bestätigt werden konnte. Als Ergebnis ihrer systematischen unter variablen Bedingungen durchgeführten Untersuchungen empfehlen die

Autoren eine lichte Weite der Flanschen von 4 mm für den Bereich von 0,2—1,0 γ , eine solche von 10 mm für den Bereich von 1,0—5,0 γ und von 15 mm für den Bereich von 5—20 γ HCN. Wir haben gefunden, daß man in der Praxis den Bereich von 1—10 γ mit einer lichten Weite von 10 mm gut erfassen kann. Handelt es sich um kleinere HCN-Mengen (unter 1 γ), so kann man durch Erhöhung der Substratmenge von 2 cm³ bzw. Gramm bis auf maximal 10 cm³ bzw. Gramm ohne weiteres die Empfindlichkeit erhöhen, während andererseits Mengen über 10 γ HCN durch Reduktion des zu untersuchenden Materials von 2 cm³ bzw. Gramm auf Bruchteile davon mit befriedigender Genauigkeit erfaßt werden können.

Die Überführung des HCN in Berliner Blau ist als absolut spezifisch für Blausäure anzusehen. GETTLER und GOLDBAUM nehmen an, daß der Farbstoff sich bereits in dem alkalischen Testpapier bildet. Man erhält in der Tat einen schmutzig grün-blauen Fleck auf dem Testpapier, wenn größere Mengen HCN im Untersuchungsmaterial vorliegen. Bei kleinsten Mengen von HCN haben wir eine Verfärbung nach Grün-Blau nicht beobachten können. Wohl zeigte der kreisrunde Ausschnitt des Papieres eine infolge der Durchfeuchtung mit den übergehenden Wasserdämpfen eine etwas dunklere Tönung, die man auf dem Papier durch Befeuchten in gleicher Weise produzieren kann. Die Blaufärbung entsteht jedoch momentan beim Eintauchen in die HCl. Wir schließen daraus, daß die Berliner Blau-Bildung erst beim Behandeln des Papieres mit HCl quantitativ ist. Die bereits präformierte Blau-Grün-Färbung bei größeren Mengen HCN im Untersuchungsmaterial dürfte nach unserem Dafürhalten nur von vorerst geringen Mengen Berliner Blau bzw. dessen Vorstufen oder aber, sofern Blutgewebe und anderes organisches Material zur Untersuchung kommt, von entstehendem Schwefeleisen (s. später) herrühren.

Seit Einführung der beschriebenen Methode zur Bestimmung der Blausäure konnten wir an einigen Fällen von Cyankalium-Vergiftung wichtige praktische Erfahrungen sammeln.

Ein älterer Mann wurde in seinem Zimmer tot aufgefunden. Er konnte vielleicht 1—2 Tage bereits tot gewesen sein. Bei der am 3. oder 4. Tag nach dem Tode erfolgten Sektion der bereits stark in Verwesung übergegangenen Leiche wurden Organe, Mageninhalte und Speisereste zur Untersuchung auf Gift in großen, nicht ganz luftdichten Gefäßen sichergestellt. Die Organe erreichten uns am 5. oder 6. Tag nach dem Tode des Mannes. Während in den Organen, Blut, Urin und Speiseresten nichts gefunden wurde, konnten wir im Mageninhalte mit der beschriebenen Testfleckenmethode einen Cyankaliumgehalt von 4—6 γ -% finden, die nach einem weiteren Tage nicht mehr nachweisbar waren. Es konnte somit der Tod durch Cyankalium trotz der fortgeschrittenen Fäulnis der Leiche noch gesichert werden, was bei den äußerst geringen in Frage stehenden Mengen an Cyankalium im Mageninhalte nach unserem Dafürhalten mit einer anderen Methode nicht gelungen wäre. Die Todesursache konnte demnach im vorliegenden Falle nur auf Grund der Empfindlichkeit der Methode geklärt werden.

Bei einem Fall von Selbstmord mit Cyankalium (Fall 1) wurden wir mit der Untersuchung beauftragt. Es wurde eine Tasse zur Untersuchung gegeben, aus der das Gift in Kaffee gelöst getrunken worden war. In derselben befand sich noch ein Rest von 4—5 cm³ eines milchkaffeefarbenen Inhaltes, der intensiv nach bitteren Mandeln roch. Wir haben vom Inhalt 1 cm³ abpipettiert und auf 100 cm³ mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 2 cm³ in unserer Apparatur zur HCN-Bestimmung untersucht. Der auf dem Testpapier entstehende Berliner Blau-Fleck ergab beim Vergleich mit unseren Standardflecken eine HCN-Konzentration von 130 mg-% im Inhalte der Tasse. Diese Menge Blausäure entspricht 325 mg-% Cyankalium. Da die Tasse bereits einige Zeit (35—40 Std) offen gestanden war, bis ihr Inhalt zur Untersuchung gelangte, dürften noch größere Mengen an HCN vorgelegen haben, von denen ein Teil bereits entwichen war. Nimmt man an, daß die Tasse gefüllt gewesen ist (180 cm³), so würde der Inhalt eine Cyankaliummenge von 585 mg enthalten haben, eine Giftmenge, die ausreicht, 3 erwachsene Menschen zu töten. Im Mageninhalt des gleichen Falles wurde 35—40 Std nach dem Tode eine HCN-Menge von 5,5 mg-% gefunden, was einer Cyankaliummenge von etwa 13 mg-% entspricht. Da die Gesamtmenge an Mageninhalt 280 g betrug, ergab sich eine Gesamtcyankaliummenge von 36,4 mg im Magen.

In einem 2. Fall von Selbstmord mit Cyankali (Fall 2) wurden wir beauftragt, etwa 60 Std nach dem Tode die Giftmenge im Mageninhalt zu bestimmen. Wir konnten 3 mg-% HCN finden, was 7,2 mg-% Cyankali entspricht. Die Gesamtmenge an Mageninhalt konnte nicht mehr ermittelt werden. Nimmt man etwa 300 g an, so war im Magen eine Cyankaliummenge von 21 mg zugegen.

Legt man eine letale Dosis von 200 mg Cyankalium zugrunde, so heißt das, daß der größte Teil des Giftes in Form von Blausäure sich auf den Körper verteilt hat, so daß man bei der Sektion im Magen nur noch mit einer Cyankaliummenge von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$ der ursprünglich genommenen Giftmenge zu rechnen hat. Man könnte daraus schließen, daß die Resorption in der kurzen Agonie besonders groß ist, während die postmortale Diffusion des Giftes durch die Magenschleimhaut nur langsam erfolgt. Um Aussagen quantitativer Art über diese Diffusion des Cyankali durch die Magenschleimhaut der Leiche machen zu können, haben wir ein Experiment an der Leiche durchgeführt. Wir stellten uns die Frage, wieviel Cyankali kann man von einer genau bekannten Cyankaliummenge, die nach dem Tode in den Magen eingebracht wird, nach einer bestimmten Zeit noch wiederfinden? Wir haben dieserhalb einem durch Unfall ums Leben gekommenen jungen Manne am Tage vor der Sektion 0,5 g Cyankali in 75 cm³ Wasser gelöst in den Magen eingeführt. Dies erfolgte mittels eines Magenschlauches mit Metallolive, dem durch Einführen eines Drahtes die notwendige Versteifung gegeben wurde. Der bei der am folgenden Tage stattfindenden Sektion gewonnene Mageninhalt, der stark nach bitteren Mandeln roch, betrug insgesamt 380 g. In ihm wurde 1 Std nach der Sektion die Blausäuremenge bestimmt. Es wurden insgesamt 60 mg-% Cyankali gefunden, was auf den Gesamtmageninhalt bezogen 230 mg Cyankali ausmacht, d. h. von der Einführung des Giftes in den Magen bis zur Sektion 15 Std später war ungefähr die Hälfte der Giftmenge aus dem Magen herausdiffundiert.

Daraus folgt, daß der Mageninhalt bei einer peroralen Cyankalivergiftung am ehesten geeignet ist, den HCN-Nachweis in der Leiche zu führen.

Der Blausäuregehalt des Blutes ist gegenüber dem des Mageninhaltes völlig zu vernachlässigen. Im Falle 1 fanden wir im Blute der Leiche einen HCN-Gehalt von 0,04 mg-%, was einer Cyankalimenge von rund 0,1 mg-% entspricht. Im Mageninhalt wurde zum gleichen Zeitpunkt jedoch der 130fache Mehrbetrag des Giftes gefunden. Das Blut scheidet demnach praktisch zur HCN-Bestimmung beim Vorliegen einer peroralen Cyankalivergiftung aus. Das gleiche gilt, wie die im folgenden beschriebenen Untersuchungen ergeben haben, auch für die Organe. Ein Nachweis gelingt nur in den seltensten Fällen. Dadurch wird der HCN-Nachweis bei parenteraler Zufuhr des Giftes problematisch. Im Anschluß an eine parenterale Vergiftung haben wir die einzelnen Organe und Gewebe, sowie Blut, Harn, Galle und Magen-Darminhalt auf ihren HCN-Gehalt untersucht, um das Gewebe, Organ oder die Körperflüssigkeit ausfindig zu machen, die unter Umgehung des Magen-Darmtraktes bei der Zufuhr des Giftes den größten HCN-Gehalt aufweist. Wir waren dabei bestrebt, die Untersuchung möglichst bald nach dem Tode durchzuführen, um einen postmortalen Ausgleich in der Giftkonzentration der Gewebe und Organe möglichst gering zu halten. Einer Katze von 1550 g Gewicht wurden 50 mg Cyankali unter die Rückenhaut gespritzt. Das Tier ging innerhalb von 5—10 min ein. $\frac{1}{2}$ Std später wurde sie aufgeschnitten und die einzelnen Gewebe, Organe und Körperhöhleninhalte auf ihren HCN-Gehalt hin untersucht. Zur Untersuchung gelangten: Blut, Galle, Magen- und Darminhalt, Nieren, Leber, Milz, Lungen, Hirn, Herz-, Extremitäten- und Bauchmuskulatur. Von sämtlichen untersuchten Materialien enthielt lediglich das Blut eine HCN-Menge von 30—50 γ -%, das entspricht rund 0,1 mg-% Cyankalium, die Galle enthielt nicht mehr meßbare Spuren. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei sicherlich selten vorkommender parenteraler Cyankalivergiftung das Blut zum HCN-Nachweis heranzuziehen, wobei die Untersuchung mit der beschriebenen Testfleckenmethode am ehesten Erfolg haben dürfte, da nur mit kleinsten Mengen an HCN zu rechnen ist. Die Tatsache, daß das Gift nur im Blute, nicht dagegen im Gewebe und den Organen, denen es mit dem Blute zugeführt wird, gefunden wurde, könnte zu der Annahme Veranlassung geben, an eine Entgiftung im Gewebe zu denken, wie sie schon früher diskutiert worden ist. Man denkt dabei an eine Anlagerung von Schwefel zum Rhodan-Wasserstoff, der als physiologischer Bestandteil der Körperflüssigkeiten, besonders des Speichels, schon lange bekannt ist. Hierauf gründet sich auch die therapeutische Konsequenz der Schwefelgaben in Form von Thiosulfat und kolloidalem S bei klinischen Fällen von Cyankalivergiftung. In der im übrigen ungefähr gleichen Höhe der Blutkonzentration an KCN

von 0,1 mg-% in der Leiche und im Tierexperiment die im Tode fixierte Grenzkonzentration an HCN zu sehen, bei der ein Leben nicht mehr möglich ist, scheint uns vorläufig zu spekulativ und bedürfte weiterer Untersuchungen.

Mit Hilfe der neuen Methode haben wir auch die wichtige Frage zu klären versucht, wie lange Cyankalium im Untersuchungsmaterial noch nachzuweisen ist. In den nichtsauren Speisen kommt es zu einer allmählichen Zersetzung des Cyankaliums mit der Kohlensäure der Luft, deren Dissoziationskonstante größer ist als die der HCN. Die dabei freiwerdende Blausäure geht als Gas flüchtig. Die gleiche Zersetzung erleidet festes Cyankali an der Luft. Bei einem Aufguß von Kaffee-Ersatz, dem 0,2 g KCN zugesetzt wurde, konnte HCN bis zum 3. Tag nachgewiesen werden, wenn derselbe offen an der Luft stehengelassen wurde. In breiförmigen Speisen kann HCN länger nachgewiesen werden, da die Blausäure offensichtlich von dem festen Material adsorptiv gebunden wird, so daß die Verflüchtigung sich länger hinzieht. Blut und Mageninhalt von Fall 1 wurden unverschlossen in Bechergläsern an der Luft stehengelassen und jeden Tag auf ihren HCN-Gehalt untersucht. Derselbe nahm relativ schnell ab. Während im Blute, das bei der erstmaligen Untersuchung 0,04 mg-% HCN enthielt, bereits nach 2 Tagen nur noch Spuren des Giftes gefunden wurden, dauerte der Abfall im Mageninhalt, dessen ursprüngliche HCN-Menge wesentlich höher war (5,5 mg-%), 4 Tage an. Am 3. Tag war HCN im Blute, am 5. Tage im Mageninhalt nicht mehr nachzuweisen.

Daß beim Verschwinden der HCN aus dem Mageninhalt die Acidität eine erhebliche Rolle mitspielt, geht daraus hervor, daß das Verschwinden der HCN aus dem Mageninhalt des Falles 2, der gegenüber dem stark sauren Mageninhalt von Fall 1 nur schwach sauer war, viel länger andauerte, obwohl die ursprüngliche KCN-Menge geringer war (3 mg-%). Im Mageninhalt des Falles 2, der offen an der Luft gestanden war, konnte so noch am 12. Tage nach der autoptischen Gewinnung HCN in geringen Spuren nachgewiesen werden.

Bei all diesen Untersuchungen machten wir eine wichtige Beobachtung. Der schmutzig grünblaue Fleck des Testpapiers vor der Behandlung mit HCl wurde trotz der dauernden Abnahme des HCN-Gehaltes im Untersuchungsmaterial mit zunehmendem Alter desselben immer intensiver, so daß die Paradoxie einer Zunahme des HCN-Gehaltes daraus angenommen werden konnte. Sobald das Testpapier jedoch in die verdünnte HCl eingetaucht wurde, verschwand der grünblaue Fleck sehr schnell und, solange HCN zugegen war, blieb oder entstand ein entsprechender Berliner Blau-Fleck. An anderer Stelle, wo diese Beobachtung ebenfalls gemacht wurde, schloß man daraus auf eine HCN-Entstehung durch Fäulnis im Leichenmaterial, ohne das Verschwinden.

des Flecks bei der Behandlung mit HCl genügend zu berücksichtigen¹. Zur Klärung dieser Frage haben wir eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Wir haben zunächst sicher HCN-freies Blut stehengelassen und täglich eine HCN-Bestimmung durchgeführt. Berliner Blau-Flecken wurden nach der Behandlung mit HCl nie gesehen. Vom 2.—3. Tag an entstanden jedoch mit der Zeit intensiver werdende blau-grüne Flecken auf dem Testpapier, die beim Behandeln mit HCl sehr schnell verschwanden, so daß das Papier völlig gleichmäßig weiß wurde. Zu einer 2. Probe Blut haben wir Cyankali zugesetzt und in der gleichen Weise verfahren. Es entstanden auf dem Papier wieder blaugrüne Flecken und nach dem Behandeln mit HCl blieben Berliner Blau-Flecken, die jedoch, wie erwartet, im Laufe einiger Tage immer weniger intensiv wurden, während dagegen die vor der HCl-Behandlung vorhandenen Flecke immer intensiver wurden. Ähnliches beobachteten wir am Gewebe von Mäusen, die mit einer vielfach letalen Dosis Cyankalium vergiftet wurden. Einen Mäusekadaver haben wir unter freiem Himmel liegen gelassen, einen anderen haben wir vergraben. Zur HCN-Bestimmung wurde willkürlich Gewebe im Gewicht von 2 g herausgeschnitten. Am 5. Tage ergab eine HCN-Bestimmung in beiden Kadavern nur noch 1—2 γ je 2 g Gewebe. Am 6. Tag konnte HCN nicht mehr nachgewiesen werden. Während die entstehenden Berliner Blau-Flecken immer schwächer wurden, nahm die blaugrüne Verfärbung des Testpapiers immer mehr zu, verschwand aber momentan jedesmal nach Einbringen in die HCl.

Aus den Beobachtungen schlossen wir, daß die Verfärbung des Testpapiers vor der Behandlung mit HCl durch den in faulendem Gewebe stets vorhandenen Schwefelwasserstoff, der sich mit dem Eisen des Papiers zu Schwefeleisen umsetzt, entsteht. Diese Annahme fanden wir bestätigt, als wir Lösungen von Na_2S in unserer Apparatur untersuchten. Wir erhielten auch hier je nach der Menge des vorgelegten H_2S mehr oder minder intensive Flecken von blaugrüner Farbe, die beim Behandeln mit HCl jedesmal momentan verschwanden. Damit war bewiesen, daß die Blaugrünfärbung von entstehendem Schwefeleisen herrührt, welches sich in der HCl wieder auflöst. Die Bildung dieses Schwefeleisens stört jedoch die Berliner Blau-Bildung im Testpapier nicht, da wir selbst Spuren von HCN in Gegenwart von H_2S wiederfinden konnten. Eine Störung dürfte erst bei extrem hohen Mengen von H_2S auftreten, wie sie jedoch praktisch nicht zu erwarten sind. Die allmähliche Zunahme der Fleckintensität bei der HCN-Untersuchung in Blut oder Gewebe vor Behandeln mit HCl findet ihre Erklärung in der im faulenden Gewebe dauernd zunehmenden H_2S Menge.

¹ Cptn. ROTHBERG, dem Toxikologen des US-Army 4. Medical Laboratory, sei an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen herzlich gedankt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine von GETTLER und GOLDBAUM ausgearbeitete Mikromethode zur Bestimmung von Blausäure in Leichenmaterial beschrieben, mit der noch 0,1—0,2 γ bestimmt werden können. Es handelt sich um eine Testfleckenmethode nach dem Prinzip der Berliner Blau-Reaktion. Die Einfachheit der routinemäßigen Durchführung und die Empfindlichkeit der Methode konnte bestätigt werden. Während die Autoren annahmen, daß der Berliner Blau-Fleck unmittelbar bei der Einwirkung der HCN auf das Testpapier entsteht, konnte gezeigt werden, daß der Farbfleck erst beim Behandeln mit HCl entsteht. Der bereits vor dem Behandeln mit HCl auf dem Papier entstehende Fleck rührt vielmehr von H₂S her, der im Gewebe, besonders im faulen Gewebe, alsbald nach dem Tode in größeren Mengen entsteht. Das dabei entstehende FeS, das bei der Annahme einer Entstehung des Berliner Blau-Flecks bereits vor der Behandlung mit HCl, wie es GETTLER und GOLDBAUM annahmen, Blausäure vortäuschen kann, stört die Bestimmung aber insofern nicht, als es sich beim Behandeln mit HCl sofort auflöst, während der Berliner Blau-Fleck erst entsteht.

2. Mit der neuen Methode wurde an 2 Fällen von Selbstmord mit Cyankali ermittelt, daß man bei einer peroralen Vergiftung im Mageninhalt der Leiche innerhalb der ersten Tage $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$ der zugeführten Giftmenge wiederfinden kann, während im Blut nur etwa eine 100mal niedrigere Konzentration an Gift gefunden wurde. Daß die Resorption des Giftes in der kurzen Agonie sehr groß sein muß, ergab sich aus dem Befund, wonach im Mageninhalt einer frischen Leiche, der etwa 15 Std vor der Sektion 0,5 g Cyankali mittels eines versteiften Magenschlauches in den Magen eingeführt wurde, annähernd die Hälfte des Giftes wiedergefunden wurde.

3. Zur Klärung der Frage, in welchen Organen oder Körperflüssigkeiten KCN bei parenteraler Vergiftung zu finden ist, wurde eine Katze vergiftet und $\frac{1}{2}$ Std nach dem Exitus die Organe und Liquores auf HCN untersucht. Dabei wurde nur im Blute 0,1 mg-% und in der Galle nicht mehr meßbare Spuren KCN gefunden, während alle anderen Organe Gewebe und Liquores, die untersucht wurden, keinen KCN-Gehalt ergaben. Hieraus ergibt sich die Wichtigkeit des Mageninhaltes zur Sicherstellung einer Vergiftung mit KCN bei peroraler Vergiftung einerseits und die geringe Aussicht eines HCN-Nachweises bei parenteraler Zufuhr des Giftes andererseits, das aller Wahrscheinlichkeit nach vom Gewebe schnell entgiftet wird, wobei am ehesten die geschilderte Methode einen gewissen Erfolg versprechen dürfte, HCN im Blute nachzuweisen.

4. Es wurden Untersuchungen angestellt über die Zeit, bis zu der bei offenstehendem Untersuchungsmaterial HCN nachzuweisen ist. Einfache Lösungen von Cyankali verlieren ihren HCN-Gehalt relativ schnell.

0,2 g KCN, in 100 cm³ Kaffee-Ersatzaufguß gelöst, war am 3.—4. Tage nicht mehr nachzuweisen. In breiförmigem Mageninhalt, wo ein Anfangsgehalt von nur 13 mg in 100 g in einem Falle und 7,2 mg KCN in 100 g in einem anderen Falle vorlag, konnte HCN noch bis zum 5. Tage im 1. Falle und bis zum 12. Tage im 2. Falle nachgewiesen werden. Die Blausäure hält sich demnach länger in breiförmigen Speisen, wo wahrscheinlich Adsorptivkräfte der Verflüchtigung bis zu einem gewissen Grade entgegenwirken. Daß bei der Verflüchtigung der HCN auch die Azidität der Speisen ebenfalls einen nicht zu unterschätzenden Einfluß hat, geht daraus hervor, daß der relativ weniger saure Mageninhalt mit einem Anfangsgehalt von 7,2 mg KCN bis zum 12. Tage noch nachweisbare Mengen an HCN enthielt, während der stärker saure Mageninhalt trotz eines annähernd doppelt so großen Anfangsgehaltes an Gift (13 mg) nur bis zum 5. Tag meßbare HCN-Mengen aufwies.

Literatur.

- ¹ GETTLER, A. O., and L. GOLDBAUM: *Analyt. Chemistry* **19**, 270 (1947).

Dr. Dr. P. SEIFERT, Heidelberg,
Institut für gerichtliche Medizin der Universität.