

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber den Nachweis der Blausäure. Als Vorprüfung bei einer gerichtlichen Untersuchung auf Blausäure empfiehlt Almén*) die Guajacreaction, weil dieselbe so empfindlich sei, dass wenn sie negativ ausfällt, auch die fernere Untersuchung überflüssig wird. Zur Abscheidung der Blausäure aus organischen Massen rath Almén das Destilliren aus einem Chlorcalcium-, Salpeter- oder besser noch Paraffinbade an. Die Blausäure geht so sehr früh über, so dass man nach je 3 CC. die Vorlage wechseln muss. Selbst wenn die gesammte Blausäure nur einen kleinen Bruchtheil eines Grans beträgt, destillirt diese Menge nicht so rasch über, dass nicht noch das 5. bis 9. Destillat Blausäure enthielt, weshalb die Destillation nicht zu frühzeitig zu unterbrechen ist. Unter den Reactionen auf Blausäure bezeichnet Almén mit Recht die Rhodanreaction als die empfindlichste, obschon sie auf die gewöhnliche Art ausgeführt nicht die zuverlässigste ist. Es ist dem Verf. wiederholt vorgekommen, dass bei der Prüfung einer zweifelsohne blausäurehaltigen Flüssigkeit einzelne Proben die Rhodanreaction gaben, andere nicht. Alle Autoren stimmen darin überein, dass das Abdampfen nach Zusatz von Schwefelammonium vorsichtig im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade geschehen müsse, weichen aber darin von einander ab, wie weit die Verdunstung zu geschehen habe. Wird das Abdampfen bis zur völligen Trockne fortgesetzt, so kann man, weil das Rhodanammonium äusserst flüchtig ist, selbst bei der Temperatur des Wasserbades die Blausäure dann noch übersehen; wenn grössere Mengen vorhanden waren. Almén empfiehlt daher das Destillat vor dem Zusatz des Schwefelammoniums mit einem Tropfen schwacher Natronlauge zu versetzen und dann zur Trockne zu verdunsten. Es ist nun ganz gleichgültig wie lange man erwärmt, da alle Blausäure in Rhodannatrium verwandelt ist, welches sich bei der Temperatur des Wasserbades nicht verflüchtigt. Man löst dann den trocknen Rückstand in wenig Wasser, macht mit 1—2 Tropfen Salzsäure sauer und lässt einige Minuten stehen, ehe man das Eisenchlorid zusetzt, um dessen Reduction zu vermeiden; tritt dabei

*) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 36, p. 226.

violette Färbung ein, oder verschwindet das entstehende Roth rasch, so setzt man mehr Eisenchlorid zu, worauf die rothe Farbe intensiv und dauernd hervortritt. Dass Rhodanammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades in erheblicher Menge flüchtig ist, hat Almén durch wiederholte Versuche nachgewiesen. — Die bekannte Berlinerblaureaction führt man nach Almén am besten in der folgenden Art aus: Man versetzt zwei CC. des Destillats mit 1—2 Tropfen oxydhaltiger Eisenoxydullösung, fügt darauf 2—3 Tropfen schwache Natronlauge hinzu, schüttelt wohl um und versetzt nach etwa 5 Minuten mit Salzsäure in solcher Menge, dass Eisenoxydul und Oxyd sich lösen. Die Flüssigkeit wird dann, wenn Blausäure nicht zugegen ist, rothgelb und schliesslich klar und farblos, bei Gegenwart von Blausäure aber, je nach der Menge derselben, grün oder mehr oder weniger blau. Das gebildete Berlinerblau setzt sich später, oft erst nach 1—2 Tagen, in Flocken ab. Bei Ausführung dieser Reaction ist ein Ueberschuss von Natronlauge zu vermeiden, weil dadurch die Deutlichkeit der Reaction sehr beeinträchtigt wird. Erhitzen der Mischung zum Kochen ist nach Almén in Hinsicht der Deutlichkeit der Reaction ohne Einfluss. An Empfindlichkeit erreicht diese Reaction nicht ganz die Rhodanprobe, welche noch den Nachweis von $\frac{1}{5000}$ Gran Blausäure erlaubt. Die nach Dragendorff's Angaben versuchte Reaction mit Alkali und Pikrinsäure bei 50—60° C., wobei blutrothe Färbung eintritt, erwies sich nicht allein viel weniger empfindlich, sondern es zeigte sich auch, dass einerseits mehrere reducirende Stoffe, wie schweflige Säure, Zucker etc. dieselbe Reaction gaben, andererseits destillirtes Wasser allein mit Alkali und Pikrinsäure beim Erwärmen nach einiger Zeit sich etwas roth färbt, wodurch eine Verwechselung entstehen kann. Besser erwies sich die auf Bildung von Kupfercyanür beruhende Reaction, die am besten gelingt, wenn dabei wenig Natron und keine Erhöhung der Temperatur in Anwendung kommt; an Empfindlichkeit steht sie der Berlinerblauprobe nach.

Almén *) beschreibt ferner das von ihm und Eckmann angegebene Verfahren zur Prüfung auf Blausäure mittelst des Schönbein'schen Kupfersulfatpapiers und Eintreiben von Luft und führt Versuche über dessen Empfindlichkeit an, woraus hervorgeht, dass mittelst dieser Methode noch $\frac{1}{1000}$ Gran CyH in ca. 7 Unzen Urin mit Leichtigkeit nachweisbar ist, was 1 Theil Blausäure auf 3 Millionen Theil Flüssigkeit entspricht.

*) Siehe diese Zeitschr. Bd. 9, p. 429.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens darf die zu benutzende Kupferlösung nicht stärker als $\frac{1}{4}$ Proc. sein. Nicht flüchtige Körper können bei diesem Verfahren nicht als die Sicherheit der Probe beeinträchtigend in Frage kommen, und von flüchtigen kommen im Magen nur solche von gleicher oder ähnlicher Einwirkung auf das Guajac-Kupfersulfatpapier vor, deren Einwirkung leicht zu beseitigen ist, wie dies bereits von Eckmann bezüglich des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs geschehen ist. Immerhin lässt Almén die Methode doch nur als Vorprüfung gelten, welche man nie unterlassen sollte, da sie bequem auszuführen ist und das Untersuchungsmaterial in keiner Weise beeinträchtigt. — Zur Isolirung der Blausäure aus dem Mageninhalt durch Destillation, ist es nach Almén bei alkalischer Reaction der Massen gleichgültig, welche Säure man in Anwendung zieht, da keine zur Bildung von Blausäure Veranlassung gibt, dagegen bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferridcyanverbindungen auch die schwächste Säure bei erhöhter Temperatur Blausäure frei macht. Almén hat ferner ausführliche Untersuchungen über die Vortheile oder Nachtheile der Durchleitung eines Luftstroms zum Austreiben der Blausäure aus organischen Materien und Bindung mit schwacher Natronlauge gegenüber der Destillation angestellt, wobei er zu dem Resultat gelangte, dass bei gewöhnlicher Temp. durch den Luftstrom die Blausäure nur unvollständig und so langsam ausgetrieben wird, dass man die Berlinerblau-Reaction nur schwach, deutlicher dagegen die Rhodanreaction erhält. Sind aber keine Ferro- oder Ferridcyanverbindungen in der Mischung vorhanden, so darf man dieselbe dreist in kochendem Wasser erwärmen und wird dann mittelst des durchgeleiteten Luftstroms so viel Blausäure entführt, dass die Reactionen gleich stark und oft selbst noch schöner ausfallen als bei Anwendung von Destillation, obschon die totale Austreibung der Blausäure auch jetzt sehr langsam geschieht. Nach Almén's Versuchen lässt sich mittelst der Destillation 1 Mgr. Blausäure in 200 CC. Urin oder entsprechenden Mengen organischer Gemische mit Sicherheit nachweisen. Dieses Verfahren reicht für gewöhnliche Fälle vollständig aus, dagegen ist das Durchleiten eines Luftstroms unbedingt anzuwenden, wenn Ferridcyanverbindungen zugegen sind, weil man nur so die möglicher Weise vorhandene freie Blausäure von der während der Untersuchung neugebildeten scheiden kann.
