3. desgl. vor 9 Monaten destillirt.
a) für sich aufbewahrt, stark trübe und opalisirend	0,5725 Grm. Ag Cy.
b) mit Phosphorsäure versetzt aufbewahrt	0,6610 „ „
4. desgl. sehr alt.
a) für sich aufbewahrt, kaum trübe . . .	0,8145 „ „
b) mit wenig Schwelsäure versetzt aufbewahrt	0,8316 „ „
- Horstmar den 8. April 1864.

Die Sublimation der Alkaloide und ihre mikroskopische Verwerthung für die differentielle Diagnose derselben.

Von

Dr. Helwig,

pract. Arzt und Grossh. Kreiswundarzt in Mainz.

Im Verlaufe meiner, in Casper's Vierteljahrsschrift für öffentliche und gerichtliche Medicin theilweise schon veröffentlichten Arbeiten über die Anwendung des Mikroskopes in der Toxikologie, gelangte ich zu Ende des vergangenen Jahres nach Abschluss der wichtigsten Metallgifte zur Untersuchung der für den Gerichtsarzt wichtigeren Alkaloide. In consequenter Durchführung der von mir adoptirten Untersuchungsmethode lag es nahe, auch bei den Alkaloiden und zwar zunächst beim Morphinum den Versuch der Sublimation anzustellen, obgleich ich in keinem Handbuche der Chemie oder der gerichtlichen Medicin darüber irgend eine Angabe fand, — selbst Guy, der sich doch vielfach mit dem Mikroskope beschäftigt zu haben scheint und dessen „Principles of forensic medicine“ ich vorzugsweise die Anregung zu meinen Arbeiten verdanke, hat es offenbar versäumt, dahin bezügliche Versuche zu machen.

Meine ersten Versuche machte ich ganz in derselben Weise, wie ich das in meiner Arbeit über den mikroskopischen Nachweis minimaler Dosen arseniger Säure auseinander gesetzt habe, musste aber bald von der Benutzung eines Objectträgers zur Verflüchtigung des betr. Alkaloides abstehen, weil bei einigen der erforderliche Wärmegrad so hoch ist, dass mir bei fast jedem Versuche eine Glasplatte zersprang. Ich benutze nun mit bestem Erfolge ein Stückchen etwas dickern Platinbleches, welches in der Mitte eine halbkugliche, kleine Vertiefung hat. In diese bringe ich einige Atome des zu untersuchenden Alkaloides, lege

darüber ein Objectgläschen ohne Schutzleistchen, so, dass das zu erwartende Sublimat möglichst in der Mitte des Objectträgers erscheint, bringe das Ganze auf ein entsprechendes Stativ und erwärme dann vorsichtig mit der Weingeistlampe. Man wird durch Uebung und Erfahrung selbst bald lernen, wie stark man erwärmen muss, um ein brauchbares Object zu erhalten; als feste Regel ist indessen festzustellen, dass die Erhitzung nie so weit getrieben werden darf, bis Brenzprodukte entstehen. Ich habe bis jetzt folgende feste Alkaloide untersucht: Morphinum, Strychnin, Brucin, Veratrin, Aconitin, Atropin, Solanin und Digitalin. Alle diese Alkaloide können sublimirt werden, und ich glaube nicht zu viel zu sagen, wenn ich die Behauptung wage, dass das Sublimations-Verfahren sehr wesentliche Anhaltspunkte für die differentielle Diagnose dieser Alkaloide abgibt. Ich muss mich natürlich auf die Angabe nur der wichtigsten Ergebnisse meiner sehr zahlreichen und auch nach andern Richtungen hin ausgedehnten Versuche hier beschränken. Herr Professor Neubauer, dem ich eine Reihe der betr. Experimente vorführte, war ebenso sehr von ihrer Neuheit überrascht, als er den Werth derselben für die Diagnose anerkannte und seiner freundlichen Aufforderung entspreche ich zunächst mit Veröffentlichung dieser Blätter.

1. Morphinum.

Bei allen Sublimations-Versuchen zu mikroskopischen Zwecken ist es rathsam, das betr. Alkaloid stets als feinstes Pulver zu gebrauchen, weil einige unter denselben beim Beginne der Erwärmung crepitiren und an das übergelegte Objectglas anspringen, dort haften bleiben und dadurch das Object unbrauchbar machen.

Gleichzeitig bemerke ich noch, dass ich hier nur die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit den reinen Alkaloiden und nicht auch die mit den officinellen Salzen mittheile, und ebenso, dass ich durchaus nur eine bestimmte, aber consequent durchgeführte Anwendung einer Anzahl Reagentien schildern will.

Das fein zertheilte Morphinum crepitirt ehe es schmilzt, — geräth dann leicht in Fluss mit gelblich brauner Farbe. Von da an bilden sich sehr reichliche, anfänglich ganz weisse, dichte Anflüge auf dem übergelegten Objectgläschen, die nach und nach, namentlich in ihrer Mitte eine leicht gelblich grüne Farbe annehmen, bis zuletzt das mittlerweile ganz verkohlte Morphinum keine Anflüge mehr absetzt. Bei vorsichtiger Behandlung kann man von einem winzigen Kryställchen 4—5 brauchbare Objecte erhalten. Es ist nicht rathsam, die Anflüge nur

sehr dünn werden zu lassen, weil die nun zu schildernden Versuche dann weniger schön ausfallen.

Mikroskopisch untersucht, — 80fache Vergrößerung ist hinreichend, — besteht dieses Sublimat aus einer ganz homogenen Schicht dicht an einander gelagerter, runder, sehr scharf conturirter Körnchen, die bei etwa 160facher Vergrößerung durchsichtig und ohne alle krystallinische Bildung erscheinen.

Bringt man nun auf die Mitte eines solchen Sublimates ohne Benutzung eines Deckgläschens ein Tröpfchen destillirten Wassers, — nur nicht zu viel, weil sonst leicht die Beobachtung gestört wird — so sieht man oft fast momentan, oft erst nach einigen Secunden, wie die vom Wasser betroffene Partie ganz hell wird und fast zu gleicher Zeit, ohne dass man sehen könnte woher und wie, eine zahllose Menge der regelmässigsten und für Morphinum charakteristischen Krystalle, längere oder kürzere sechsseitige Prismen. Interessant ist es, das Vordringen in dem Sublimat zu verfolgen, wie ein Körnchen nach dem andern in dem Wasser untergeht und ganz urplötzlich an derselben Stelle Krystalle hervorschiessen, die oft die bizarrsten Gebilde zusammensetzen neben einer Reihe schöner sechsseitiger Säulchen. War die Sublimatschichte eine sehr dünne, dann genügt oft das einfache Anhauchen des Gläschens um Krystallbilder erscheinen zu sehen, wie man sie an gefrorenen Fensterscheiben wahrnimmt.

Auch bei den nun weiter anzuführenden Versuchen ist es sehr zu empfehlen, den Tropfen des Reagenses möglichst klein zu nehmen.

Liq. ammon. in der genannten Weise angewendet erzeugt etwas langsamer, aber dafür in um so bestimmteren Formen, sechsseitige Prismen, etwas kürzer und mit im Winkel abgestutzten Endflächen neben Nadeln und Federfahnen ähnlichen Krystallen.

Am schönsten gestaltet sich diese rasche Umwandlung des formlosen Sublimates in Krystallform durch Zusatz eines Tröpfchens sehr verdünnter Salzsäure.*) Fast unmittelbar mit dem Einbringen desselben schiessen vom Rande des vordringenden Tropfens her in grosser Menge feine lange Nadeln in büschelförmiger Anordnung auf und wachsen zusehends nach allen Richtungen.

Auch bei Zusatz verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure treten, wenn auch etwas weniger lebhaft und in etwas geringerer Menge, namentlich am Rande des Tropfens krystallinische Ausscheidungen ein; dagegen durchaus nicht bei Zusatz verdünnter Chromsäure, eines bei

*) Die Verdünnung der angewandten Säure war etwa 1:100.

der Diagnose von Strychnin und Brucin äusserst werthvollen Reagensmittels.

Eine Bedingung des jedesmaligen Gelingens dieser Versuche sowohl, wie derer bei den folgenden Alkaloiden, ist die, dass die Erhitzung nie bis zu dem Grade getrieben wird, dass das Alkaloid sich zersetzt und Brenzprodukte mit auf den Objectträger übergehen, in welchem Falle man statt der gehofften Krystalle nur grosse zusammengeflossene Fettkugeln erhält.

Um aber nach den bisher angestellten Versuchen den sichersten Beweis zu liefern, dass das der Untersuchung unterworfen Material wirklich Morphinum sei, bleibt uns in der Reaction der Jodsäure mit Amylum ein unschätzbares Reagens. Bringt man auf die Mitte des Sublimates nur ein Paar, Stäubchen Stärkemehl, deckt mit einem Deckgläschen und lässt dann an dem Rande desselben einen Tropfen Jodsäure unter dasselbe vordringen, so wird zuerst ganz urplötzlich das ganze Sublimat mit bräunlich rother Farbe gelöst, und in ganz kurzer Zeit nachher färben sich die Amylumzellen zuerst lichtblau, bis zuletzt ganz indigoblau. — Die Eigenschaft die Jodsäure zu zersetzen, hat einzig und allein das Morphinum unter den Alkaloiden. Dieses Experiment war es zunächst, welches mich auf die Idee des Versuches der Anwendung von Wasser, Liq. ammon. oder verdünnten Säuren führte. Als ich nämlich zur Gegenprobe den Versuch mit Jodsäure und Amylum bei einem Strychnin-Sublimate anstellte, war ich nicht wenig überrascht, nicht wie erwartet, diess Amylum unverändert geblieben zu sehen, sondern das ganze Präparat mit Krystallen bedeckt zu finden, von welchen vorher auch nicht eine Spur zu entdecken war.

2. Strychnin.

Strychnin ist für die mikroskopische Untersuchung ein ebenso dankbares Object unter den Alkaloiden, wie die arsenige Säure unter den Metallgiften. Es gibt kaum einen Versuch, der nicht ein verwerthbares Resultat hätte.

Auch Strychnin crepitiert anfänglich bei der Erwärmung, schmilzt dann gleichfalls mit hellgelber Farbe und sublimirt ausgezeichnet leicht in dichten weissen Anflügen. Erst nach Gewinnung mehrerer Präparate bekommt das Sublimat einen Stich ins Gelbgrüne und dann ist es Zeit, die Sublimation nicht weiter fortzusetzen, weil die später gewonnenen Präparate unsichere Resultate geben.

Mikroskopisch untersucht, bildet das Strychninsublimat ganz das selbe Bild dar wie das von Morphinum, ausser der dort geschilderten Schichte zahlloser runder Körperchen keine Spur eines Krystalles.

Sämmtliche mit diesen Sublimaten angestellten Versuche zeichnen sich durch die Raschheit des Erscheinens der Krystallformen aus.

Auf den Zusatz eines Tröpfchens dest. Wassers lichtet sich die Körnenschichte etwas und in raschster Entwicklung bilden sich über die ganze Schfläche eine zahllose Menge kleiner kreuz- und sternförmig über einander gelagerter vierseitiger Säulchen, in deren nächster Umgebung die frühere Körnerschichte dann ganz geschwunden ist. Die einzelnen Gruppen wachsen allmählich zu einer ziemlich beträchtlichen Grösse, so dass die Form der einzelnen Krystalle ganz leicht zu erkennen ist.

Bei Zusatz von etwas Liq. ammon. verwandelt sich anfänglich die ganze davon betroffene Körnerschichte in eine wie mit zerflossenem Fette bedeckte Fläche, welche das Licht äusserst lebhaft reflectirt. Nach und nach bilden sich inmitten dieser Schichte einzelne krystallinische Ablagerungen, die aus theils isolirten, theils zusammengewachsenen quadratischen Octaëdern mit abgestumpften Ecken und aus Gruppen kurzer, breiter und in Winkel abgestützter vierseitiger Säulchen bestehen, einer für das Strychnin höchst charakteristischen Krystallform, die man namentlich dann in ihrer ganzen Schönheit erhält, entweder wenn dasselbe in Benzol gelöst und ein Tropfen davon der Verdunstung überlassen wird, oder nach meinen Versuchen wenn ein Tropfen einer weingeistigen Lösung in der Kälte der Krystallisation überlassen wird, oder endlich wenn man den Niederschlag untersucht, der sich aus einer weingeistigen Lösung in dem Reagensglase nach einigen Tagen von selbst zu Boden setzt. Der Versuch mit Liq. ammon. gibt ein vollständig ausreichendes Mittel an die Hand, die Sublimate von Strychnin und von Morphinum zu unterscheiden, — aber auch, wie wir weiter hin sehen werden, ein Strychninsublimat allen andern bisher von mir untersuchten Alkaloiden gegenüber zu kennzeichnen.

Wahrhaft überraschend wirkt aber in der Regel der Zusatz eines Tröpfchens verdünnter Salzsäure. Bis man das Präparat unter das Mikroskop bringt ist es schon überschüttet voll von den schönsten Krystallen, theils in büschelförmig übereinander gelagerten oder sich durchkreuzender Nadeln, theils in Form kleiner, oft ziemlich breiter vierseitiger Säulchen, theils isolirt, theils zu zwei und mehr in einem gemeinschaftlichen Punkte sich durchschneidend. — Zuweilen geht aber auch dieser Krystallisationsprocess etwas langsamer von statten, und man kann dann sehr gut das Anschliessen radienartig geordneter Säulchen am Rande des vordringenden Tropfens beobachten. —

Aehnliche Resultate gaben die Einwirkung der verdünnten Schwefel- und Salpetersäure mit einigen, aber nur unwichtigeren Modificationen in der Entwicklung und Lagerung der Krystalle.

Ein wahrhaft schönes mikroskopisches Experiment aber ist das in Folge der Einwirkung sehr verdünnter Chromsäure. Anfänglich bleibt die Körnerschichte scheinbar ganz unverändert, dann bilden sich in derselben einzelne lichtere runde Stellen, in diesen, ähnlich wie bei der Einwirkung des destillirten Wassers kleine sternförmige Krystalle, die immer mehr wachsen und eine prachtvolle gelbe Farbe, namentlich bei auffallendem Lichte, annehmen. Nach und nach sieht man ausser diesen Gruppen, in welchen sehr leicht die Form der vierseitigen Säule zu erkennen ist, sehr schöne hochgelb gefärbte Doppelpyramiden, jene nur dem chromsauren Strychnin zukommende Krystallform zum wesentlichen Unterschiede vom chromsauren Brucin.

Um die Identität des Strychnins festzustellen, wenn nach den bisher aufgeführten Versuchen noch ein Zweifel bestehen sollte, gibt es noch eine Menge von ebenso charakteristischen als schönen mikroskopischen Versuchen, deren Auseinandersetzung hier zu weit führen würde und beschränke ich mich auf die Anführung nur eines: man bringe ein Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure auf das Sublimat, lege darüber ein Deckgläschen und bringe dann an den Rand dieses einen Tropfen einer concentrirten Lösung von doppeltchromsaurem Kali; es bildet sich dann augenblicklich mit dem Vordringen der letztern die bekannte Farbenreaction in so lebhafter Weise, dass man zu deren Beobachtung nur die Unterlage eines Blattes weissen Papiers, aber durchaus keines Mikroskopes bedarf. —

3. Brucin.

Brucin geräth rasch und ohne zu crepitiren ins Schmelzen und beschlägt sehr bald nachher das übergelegte Objectgläschen mit einem weisslichen Anfluge. Man muss bei diesem Alkaloide mit der Erwärmung sehr vorsichtig sein, weil man sonst statt brauchbarer Objecte solche erhält, die kein Resultat ergeben. Auch ist die Zahl der zu gewinnenden Objecte eine viel geringere, als bei Morphinum und Strychnin.

Mikroskopisch untersucht, bietet das sublimirte Brucin dieselben Elemente dar, wie die beiden andern bis jetzt betrachteten Alkaloide, nur sieht man in dem Sublimate häufig kleine kreisrunde Lücken. Am Rande desselben finden sich mehr isolirt einzelne Körnchen von ziemlicher Grösse und Durchsichtigkeit. Sehr oft aber hat auch das ganze

Sublimat das Aussehen von kleinen, wie zerflossenen Fetttropfen, die bei stärkerer Erhitzung dann zusammen fliessen und grössere Tropfen von gelber Farbe bilden. — Es ist immer rathsam, vor jedem Versuche das Sublimat zu untersuchen, denn das Gelingen der folgenden Versuche hängt stets davon ab, dass diese Fetttropfen ähnlichen Bildungen vermieden sind. —

Durch einen Tropfen destillirten Wassers wird in dem Sublimate ein förmlicher Gerinnungsprocess hervorgerufen. Die einzelnen Moleküle drängen sich dichter aneinander und lassen grössere und kleinere Lücken in dem Sehfelde entstehen, — nach einiger Zeit gruppiren sie sich in kreisförmiger Anordnung und vereinigen sich allmählich zu grössern Kreisen. Nach der vollendeten Verdunstung des Wassers sieht man dann noch hie und da einzelne solche Kreise, bestehend aus kleinen formlosen, das Licht lebhaft brechenden Körperchen, wie solche auch vielfach vereinzelt auf dem Sehfelde sich vorfinden. Nur selten konnte ich wirkliche krystallinische Bildungen, aber an diesen nie eine Krystallform auffinden. Ein solches Präparat kann aber noch einmal zu einem sehr instructiven Versuche benutzt werden, wovon später.

Ein Tröpfchen Liq. ammon. auf ein Brucinsublimat gebracht, ruft eine Reihe ganz neuer Erscheinungen im Gegensatze zu denjenigen bei Morphinum und Strychnin hervor.

Mit dem Vordringen des Reagenses in das Sublimat verwandelt sich dasselbe in eine öartig zerflossene Masse, die nach und nach eine hochgelbe Farbe annimmt. Nach einiger Zeit vereinigt sich diese zerflossene Masse in grössere und kleinere Tropfen von hochgelber Farbe, in deren grössern mit dem Fortschreiten der Verdunstung Einrisse und Sprünge nach allen Richtungen hin entstehen. Eine Krystallbildung habe ich bei diesem Versuche nie beobachtet.

Salzsäure dringt ungemein lebhaft in dem Sublimate vor, die einzelnen Moleküle rasch lösend. Selten nur gelingt es bei diesem Versuche am Rande des vordringenden Tropfens eine Krystalloildung zu beobachten, weil dieselbe fast eben so schnell wieder untergeht, als sie entstanden war. Im günstigen Falle sieht man Gruppen sehr zarter, sternförmig gelagerter ziemlich grosser Platten, die sich rasch mit Tröpfchen bedecken und wieder auflösen. Man muss sowohl in diesem Falle, als überhaupt bei der mikroskopischen Beobachtung dieser Sublimationsversuche beständig das Object in seiner Lage verändern und namentlich stets den Rand des vordringenden Tropfens nach allen Richtungen hin verfolgen, um die Vorgänge zu beobachten, da sie grösstentheils so rasch erfolgen, dass man es nur einem glücklichen Zufalle zu

danken hat, die wunderbarsten Vorgänge zu beobachten, die man trotz aller Mühe und Zeitaufwandes nicht mehr zur Anschauung bringen kann.

Ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure, oder Salpetersäure, klärt rasch das Sublimat und in beiden Fällen sieht man an dem Rande des vordringenden Tropfens sehr schön gruppirte, äusserst zarte Kryställchen in Nadelform mit einer leicht bräunlichen Färbung anschliessen, die sich aber auch wieder sehr bald auflösen. Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure bleibt nach vollendeter Verdunstung ein hoch-orangegelber Raum an dem Rande des Tropfens.

Die verdünnte Chromsäure hellt anfänglich die Körnerschichte des Sublimats nicht auf, allmählich erst scheinen sich diese aufzulösen oder enger an einander zu drängen und bilden ein netzartiges Gewebe über dem Präparate. In diesem Theile desselben erkennt man keine Krystalle, wohl aber am Rande desselben und zum Theile auch auf der Höhe des Reagentropfens schwimmend, eine Menge von dicht an einander gelagerten, Sterne oder Rosetten bildenden kleinen kurzen Säulchen, die namentlich bei auffallendem Lichte in tief dunkelgelber Farbe erscheinen. Hatte das Sublimat jenes fettartige Aussehen, dann gelingt dieser Versuch nie, — bringt man endlich auf den durch das Experiment mit destillirtem Wasser erhaltenen Flecken einen Tropfen dieser verdünnten Chromsäure, so bilden sich auch hier diese schönen, tiefdunkelgelben Krystalle.

Bringt man auf ein Brucinsublimat einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, so entwickelt sich augenblicklich eine tief orangegelbe Farbe namentlich am Rande des Tropfens, — dieselbe Farbe entsteht nach der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf ein vorher mit destillirtem Wasser behandeltes Präparat.

4. Veratrin.

Veratrin sublimirt krystallinisch. Bei der Sublimation des Veratrins muss man sehr vorsichtig mit der Erhitzung vorgehen. Sehr schnell schmilzt dasselbe mit hellgelb-grüner Farbe und alsbald bildet sich ein sehr zarter leicht grünlicher Anflug. Weiter soll bei Veratrin die Erhitzung nicht getrieben werden, denn so bald sich dichtere, anfänglich weissliche, später gelbgrünliche Anflüge bilden, ist das Präparat zu weiteren Versuchen unbrauchbar. Man kann bei vorsichtiger Behandlung leicht 5—6 und selbst mehr sehr gute Objecte von einer minimalen Dosis Veratrin erhalten.

Mikroskopisch untersucht, namentlich bei etwas stärkerer Vergrösserung etwa 160, bestehen in der Regel die ersten Sublimate fast nur

aus einer zahllosen Masse von Krystallen, die theilweise in beträchtlicher Grösse die Form eines länglichen verschobenen Rechteckes haben, theilweise aber in Form winziger Nadelchen und vierseitiger Blättchen in Sternchen gruppirt sind. Oft haben die kleinern Krystalle die Form von Rhomboiden, zuweilen sind die beiden Seitenecken leicht abgestumpft und sie bekommen das Ansehen der sogenannten Wetzsteine, ähnlich wie bei der Harnsäure. — War dagegen ein dichter weisser Anflug entstanden, dann sieht man wieder nichts als die schon so oft beschriebene Körnenschichte, zuweilen noch an der Peripherie derselben Krystalle, — bei noch stärkerer Einwirkung der Hitze nimmt das Sublimat, wie schon bemerkt, eine gelbgrüne Farbe an und besteht dann aus grössern und kleinern grünlich gelb gefärbten Tröpfchen, untermischt mit Lagen amorpher Körnchen. Am Rande eines solchen Präparates bildet sich dann ein breiter durchsichtiger Raum von gelbgrüner Farbe mit zahlreichen Einrissen.

Aeusserst unangenehm ist bei den Versuchen mit Veratrin, der sowohl bei der Sublimation als auch bei der mikroskopischen Beobachtung belästigende penetrante Geruch desselben.

Ein Tropfen destillirten Wassers übt auf ein Veratrin-Sublimat keinen andern Einfluss, als dass die Lage der einzelnen Krystalle etwas verändert wird, und das Präparat dadurch klarer und der Beobachtung leichter zugänglich wird. Eine neue und in der Form veränderte Krystallbildung findet nicht statt.

Durch Liq.-Ammon. scheint das ganze Sublimat in eine ölarartig zerflossene Masse verwandelt zu werden. Mit der Verdunstung des Reagenses entwickeln sich allmählich eine Reihe runder Tröpfchen, die sich wieder vereinigen und als stäbchenförmige Körperchen nach vollendeter Verdunstung das ganze Sehfeld überdecken. Eine eigentliche Krystallform ist bei diesem Versuche nicht nachzuweisen.

Verdünnte Salzsäure löst das Sublimat nicht vollständig auf, so dass mitten in einer hellen Fläche einzelne Gruppen krystallinischer Ablagerungen unverändert bleiben. Mit der Verdunstung treten hier aber neue Krystallformen auf, längere 4seitige Nadeln neben kleinen oblongen Vierecken, die aber sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und deshalb mit einem Deckgläschen geschützt werden müssen.

Verdünnte Schwefelsäure klärt das Sublimat am vollständigsten, und allmählich bildet sich am Rande des Tropfens eine Reihe ausserordentlich zarter, sehr scharf conturirter 4seitiger Nadeln, die ziemlich lang gestreckt, entweder isolirt sind, oder zu zwei und mehr in einem gemeinschaftlichen Punkte sich durchschneiden. Verdünnte Salpeter-

säure hat keinen irgend wie alterirenden Einfluss auf das krystallinische Sublimat, es sei denn, dass sie die Kryställchen etwas mehr aufhelle und dadurch leichter erkennbar mache.

Chromsäure ohne besondere Wirkung, — am Rande des Tropfens entsteht nach der Verdunstung ein intensiv gelber Saum mit zahlreichen Einrissen, — die Veratrin-Krystalle werden von der Chromsäure nicht gelb gefärbt, wie das besonders bei auffallendem Lichte leicht nachweisbar ist.

5. Aconitin.

Aconitin schmilzt und sublimirt sehr leicht, nur muss man stärkere Hitzegrade vermeiden, weil sonst das erlangte Sublimat gleichfalls wieder schmilzt. Man kann von Aconitin verhältnissmässig die meisten brauchbaren Objecte erhalten.

Unter dem Mikroskope zeigt ein solches Sublimat ausser einer Schichte feiner runder Körperchen, auch bei der vorsichtigsten Behandlung, stets in der Umgebung dieser Körnerschichte eine fettartige Ablagerung, die oft zu grössern unregelmässig geformten Tropfen vereinigt das Licht sehr lebhaft reflectirt. Von Krystallen keine Spur. —

Unter dem Einflusse eines Tröpfchens Wasser scheinen sich alle die einzelnen Körnchen in zerfliessende Fetttröpfchen zu verwandeln, die durch Zusammenfliessen mit den benachbarten zu immer grössern Tropfen sich vereinigen. Nach einiger Zeit bekommen diese Tropfen förmlich das Ansehen von Fettzellen, — nach und nach schwinden auch diese Tropfen wieder, und nach beendeter Verdunstung sieht man sowohl in der Mitte als auch am Rande des Tropfens vielfach kleine amorphe Körnchen, die bei verschiedener Einstellung des Mikroskopes das Licht sehr lebhaft brechen oder dunkel schwarz erscheinen.

Bringt man einen Tropfen Liq. Ammon. auf das Sublimat, so bleiben die davon betroffenen Schichten anfänglich unverändert, — am Rande des vordringenden Tropfens reissen sich die Sublimatkörnchen los und erheben sich auf die Oberfläche des Tropfens, dort in kleineren Conglomeraten umherschwimmend. Nach einiger Zeit wird das Sehfeld ganz hell und klar. Mit der Verdunstung des Reagenses treten nun ganz überraschend schöne, sehr zarte Krystallbildungen auf, die sehr lebhaft an die Form des s. g. Zinnbaumes erinnern, oder wie sie bei der Krystallisation von Salzen, z. B. Tart. stib., neben den charakteristischen Formen vorkommen. Ganz besonders ist an dieser Krystallform das rechtwinkliche Abgehen der einzelnen Nadeln, die vorherrschende Form von Kreuzen hervorzuheben, die wir später bei der Ein-

wirkung der Salzsäure, und dort zwar als nicht zu Stande gekommene Octaëder, wieder finden werden. Dieses Experiment gelingt indessen nur, wenn auf die Gewinnung des Sublimates die gehörige Vorsicht verwendet war; dann aber gelingt es auch jedesmal und ist so charakteristisch, dass es vollkommen ausreicht ein Aconitinsublimat sowohl von den bisherigen, als auch von den noch weiter abzuhandelnden Sublimaten zu unterscheiden.

Salzsäure dringt lebhaft lösend und aufhellend in dem Sublimat vor, — aber erst nach vollendeter Verdunstung, die jedoch sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, ist das ganze Sehfeld mit einer Masse von Kryställchen bedeckt, die theils die Form von kleinen Kreuzchen, oder vierzackigen sehr schönen Sternchen oder endlich von ganz scharf ausgebildeten Octaëdern mit sehr lebhaft das Licht brechenden Kanten besitzen. Letztere Form lässt mich annehmen, dass die beiden zuerst genannten nur Abortivformen des Octaëders sind. Zur schärfern Beobachtung muss ein solches Präparat mit einem Deckgläschen geschützt sein, weil schon der Athem des Untersuchenden hinreicht, die Kryställchen schmelzen zu machen.

Schwefelsäure hellt das Sublimat sehr rasch auf, aber erst nach vollendeter Verdunstung tritt am Rande des eingebrachten Tropfens eine nicht sehr grosse Menge äusserst zarter Nadelchen, theils isolirt, theils über einander gelagert oder von einem gemeinsamen Punkte ausgehend, hervor. In der Mitte des Präparates bleiben dann noch einzelne, oft ziemlich grosse Fetttropfen ähnliche Ablagerungen, die zuweilen von kleinern Tröpfchen förmlich eingefasst sind. In diesen Schichten entwickeln sich nach und nach gleichfalls krystallinische Ablagerungen, und zwar entweder in Form von Nadeln, wie am Rande, oder in Form grosser 4seitiger Platten, selbst zuweilen in Form von Würfeln mit abgestumpften Kanten, ganz wie bei Tart. stib. Diese Krystallformen treten aber sehr spät, oft nach 48 Stunden erst auf.

Die Einwirkung der Salpetersäure unterscheidet sich anfänglich in nichts von der der beiden andern, nach vollendeter Verdunstung aber ist fast das ganze Sehfeld mit kleinen Kryställchen bedeckt, die sich bei schärferer Vergrösserung als Octaëder unterscheiden lassen.

Chromsäure ergibt kein bestimmtes Resultat.

6. Atropin.

Die Sublimation von Atropin erfordert die grösste Vorsicht. Dasselbe schmilzt unendlich leicht mit wasserheller Farbe, ist aber zugleich so flüchtig, dass man bei nur einigermaßen zu starker Erwärmung

kein Sublimat erhält, und man muss sich begnügen, wenn man auf dem Objectgläschen nur einen leichten Anflug wahrnimmt.

Mikroskopisch untersucht, besteht ein solches Sublimat nur aus einer Menge zarter, wasserheller und durchsichtiger Tröpfchen, nirgends findet man Körnchen.

Ein Tropfen Wassers auf einen solchen Anflug gebracht, drängt in der Regel diese Tröpfchen nach dem Rande, und nach und nach entstehen dann an verschiedenen Stellen die ganz charakteristischen Atropinkrystalle, stern- oder rosettenförmig dicht über einander gelagerte, bald grössere, bald kleinere 4seitige Säulchen. Einmal gelang es mir, folgendes reizende Experiment von Anfang bis zu Ende zu beobachten: Mit dem Einbringen des Wassertropfens entstanden auf dem vorher kaum getrübten Sehfelde eine Menge zum Theil grosser Fetttropfen, die sich namentlich am Rande des Wassertropfens dicht aneinander lagerten. Auf einmal erhob sich am Rande an einer Stelle ganz unerwartet schnell eine Krystallbildung, wie ich sie oben geschildert habe. Nun entstand in dem ganzen Tropfen ein eigenthümliches geschäftiges Leben und Treiben, — sämtliche Tropfen zogen sich zu beiden Seiten des Krystalls in eigrosse, eigenthümlich hin- und herwogende Massen, und urplötzlich entlud sich von beiden Seiten in wahrhaft überraschender Weise wie aus zwei feindlichen Batterien ein förmlicher Kugelregen gegen den Krystall, der eine Zeit lang ganz unsichtbar wurde, und dann wieder grösser und stärker hervortrat. Dann war alles ruhig, aber auf dem ganzen Sehfelde auf der von dem Wasser betroffenen Fläche, auch keine Spur von jenen Fetttropfen zu sehen. So oft ich es auch versuchte, dieses Experiment zu wiederholen, es gelang mir nicht wieder, dafür aber regelmässig jene oben geschilderte Krystallformation.

Durch Zusatz von Liq. ammon. wird in einem Atropinsublimat kein irgend nennenswerthes Resultat erlangt. Das Sublimat wird heller, und trocknet als ein homogener, hellglänzender Flecken auf ohne irgend eine Krystallbildung.

Ein Tropfen Salzsäure löst das Sublimat rasch auf und dringt sehr lebhaft in denselben vor. Eine Krystallbildung kann man aber erst nach längerer Zeit, etwa 24 Stunden, beobachten und zwar eine Menge oft sehr grosser und schöner Octaëder, die fast durchgängig mit der Spitze nach oben gelagert sind und das Licht sehr lebhaft brechen. Sie ziehen sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und verlieren dadurch an Schärfe ihrer Conturen.

Schwefelsäure wirkt anfänglich ganz wie Salzsäure, hier tritt aber, und zwar gleichfalls erst nach längerer Zeit, eine andere Krystallform ein, nämlich die auch bei andern Alkaloiden nach Schwefelsäurewirkung beobachtete Form äusserst zarter, oft langer, 4seitiger, durchsichtiger Säulchen, die theils isolirt; theils sich zu zwei und mehr durchkreuzend, namentlich am Rande des verdunsteten Reagenses gefunden werden.

Salpetersäure hinterlässt nach vollendeter Verdunstung auf dem ganzen Sehfelde eine Masse winziger hellglänzender Körperchen, von offenbar krystallinischer Beschaffenheit, deren Form ihres lebhaften Lichtbrechungsvermögens wegen selbst bei stärkerer Vergrösserung nicht bestimmt werden kann, — ich hielt sie für winzige Octaëder.

Chromsäure auf das Sublimat gebracht, gibt gleichfalls kein Resultat.

Charakteristisch für Atropin bleibt somit seine grosse Flüchtigkeit und die Schwierigkeit Sublimate davon zu erhalten, die mikroskopische Beschaffenheit des Sublimates, der Einfluss des Wassers und der Salzsäure auf dasselbe.

7. Solanin.

Ich habe dieses Alkaloid weniger seiner Bedeutung für den Gerichtsarzt wegen, als um seiner selbst willen aufgenommen, da es der mikroskopischen Untersuchung so viele Anhaltspunkte bietet.

Solanin schmilzt sehr leicht und lässt sich bei vorsichtiger Behandlung sehr leicht sublimiren. Bei den ersten Sublimaten begnüge man sich mit einem nur ganz leichten Anfluge.

Unter dem Mikroskope erkennt man bei den zuerst gewonnenen Sublimaten auf den ersten Blick, dass sie fast durchgängig aus Krystallen bestehen, und dass die bei spätern Präparaten fast ausschliesslich auftretenden Körnchen hier nur zu den Ausnahmen gehören. Das Solanin selbst krystallisirt in sehr schönen dünnen vierseitigen Prismen oft von bedeutender Länge, während die Krystalle des Sublimates aus einem krystallinischen Netzwerke bestehen, zusammengesetzt aus einer Masse feiner, büschel- oder ruthenförmig an einander gelagerter Nadelchen, die in ihrer Anordnung das Auffallende darbieten, dass sie durchaus nicht bunt durch- und übereinander liegen, sondern immer nur an einander anstossen, als wären sie an und in einander gefügt. Am Rande des Präparates sieht man dann auch einzelne Krystalle isolirt oder in kleineren Gruppen zusammen. Das ganze Bild eines solchen gut gelungenen Solanin-Sublimates ist ein so charakteristisches und so einzig

in seiner Art, dass es allein hinreicht Solanin mikroskopisch von allen den hier betrachteten Alkaloiden zu unterscheiden.

Wasser und Liq. ammon. erzeugen in dem Solanin-Sublimate durchaus keine bemerkenswerthen Resultate.

Ein Tropfen Salzsäure scheint anfänglich auch keine Veränderung hervorzurufen, die Krystalle sowohl als die Körnerschichte bleiben ungelöst. Nach längerer Zeit erst sieht man theils in noch ungelösten Körnerschichten oft ziemlich grosse Octaëder sich ablagern, theils verwandeln sich die ursprünglichen Krystalle in Gebilde mit dendritischer Anordnung.

Schwefelsäure klärt die Körnerschichte rasch auf, und hier beobachtete ich oft die Entwicklung ziemlich grosser Gasblasen. Nach beendeter Verdunstung sieht man sowohl am Rande als auch in der Mitte des Präparates eine Anzahl zarter, theils isolirter, theils sich durchkreuzender feiner durchsichtiger Nadeln, die sich in nichts von denen bei der Behandlung des Aconitin- oder Atropinsublimates mit Schwefelsäure unterscheiden.

Salpetersäure verwandelt die ganze Sublimatschichte in ziemlich grosse fettähnliche Tropfen und verdunstet ohne Krystallausscheidung.

Chromsäure ergibt ein durchaus negatives Resultat.

8. Digitalin.

Unter allen bisher abgehandelten Alkaloiden gibt Digitalin durch das Sublimations-Verfahren die wenigst genügenden Resultate.

Digitalin schmilzt sehr schwer, zuvor bläht es sich auf und nur bei Anwendung ziemlich starker Hitze geräth es ins Schmelzen. Ein eigentliches Sublimat ist von ihm so wenig wie von Atropin zu erlangen, und man muss sich begnügen, nur einen leichten fettähnlichen Anflug zu den Reactionsversuchen zu verwenden. Bei Anwendung zu starker Hitzegrade beschlägt sich das übergelegte Objectglas mit einer homogenen grünen zähen Masse.

Unter dem Mikroskope kann man in einem der zuerst erhaltenen Anflüge nichts entdecken, als kleine fettähnliche Tröpfchen, die ganz wasserhell, in den spätern Sublimaten leicht grünlichgelb gefärbt erscheinen. Körnchen oder Krystalle sind nie zu erhalten. War es durch die gesteigerte Hitze bis zur Bildung jener zähen grünen Masse gekommen, dann hat diese unter dem Mikroskope ein ganz homogenes durchsichtiges grünliches Aussehen.

Ebenso ergeben die Versuche mit Wasser und Liq. ammon. nur negative Resultate. Die Tröpfchen vereinigen sich zu grössern Kugeln,

und mit der vollendeten Verdunstung findet man dieselben wieder, nur nicht mehr so scharf rund und dann immer leicht gelblich grün gefärbt. Eine Krystallbildung ist durchaus nicht zu beobachten.

Durch einen Tropfen Salzsäure werden die zerflossenen fettähnlichen Tropfen in einzelne runde Tröpfchen zertheilt, die sich zunächst auf die Oberfläche des eingebrachten Reagens erheben, nach einiger Zeit sich dann namentlich am Rande desselben ansammeln und theils in grössere Tropfen vereinigt werden, theils eigenthümliche dendritische Verästelungen bilden. Nach beendeter Verdunstung ist das ganze Sehfeld mit kleinen formlosen Körperchen bedeckt, die aber doch ihres stark lichtbrechenden Charakters wegen krystallinischer Natur zu sein scheinen. Am Rande beobachtet man hie und da Gruppen kleiner vierseitiger Krystalle, die sich bei 350facher Vergrösserung deutlich als Octaëder zu erkennen geben. Mitten unter diesen finden sich denn auch solche kleine kreuzförmige Krystalle, wie bei Aconitin, aber bei weitem nicht in solcher Schönheit und Menge wie dort.

Nach Einwirkung der Schwefelsäure bleibt mit deren Verdunstung das ganze Sehfeld mit unzähligen theils grössern, theils kleinern runden leicht gelblich gefärbten Tröpfchen bedeckt. Mitten unter denselben und namentlich gegen den Rand des Präparates lagern sich einzelne sehr zarte, durchsichtige, 4seitige Säulchen ab, theils isolirt, theils sich durchkreuzend. —

Salpetersäure wirkt anfänglich wie Salzsäure, nach ihrer Verdunstung ist das ganze Sehfeld mit zahlreichen durchsichtigen schuppenartigen Körperchen bedeckt, und nur mit Mühe und bei mindestens 350facher Vergrösserung ist man im Stande, hie und da ganz feine Nadelchen, und kleine dendritische Krystallabscheidungen wahrzunehmen.

Die Wirkung der Chromsäure ist ohne Resultat.

In Kürze zusammengefasst, ergibt sich als Resultat dieser Versuche: „Die abgehandelten Alkaloide lassen sich zum Zwecke mikroskopischer Untersuchung sublimiren, und diese Sublimate sind geeignet, werthvolle Anhaltspunkte zur differentiellen Diagnostik dieser Alkaloide zu bieten. Morphin und Strychnin zeichnen sich unter allen durch die Leichtigkeit der Sublimatgewinnung und durch die grosse Fähigkeit derselben aus, zu krystallisiren, — Chromsäure gibt ein werthvolles Mittel an die Hand, beide Sublimate augenblicklich von einander zu unterscheiden, — Brucin ergibt weniger ausgiebige Sublimate, auf ihre Herstellung ist bei weitem mehr Sorgfalt zu verwenden, — Chromsäure ergibt eine charakteristische Krystallbildung, die sich sehr leicht von der bei Strychnin schon durch die Art ihrer Entstehung unterscheiden

lässt; — Veratrin sublimirt in solch charakteristischer Weise, dass es durch die Sublimation allein gekennzeichnet ist, — Solanin sublimirt zwar auch krystallinisch aber in wesentlich verschiedener Form, — ein Sublimat von Aconitin ist allein schon durch die Reaction auf Liq. ammon. zu erkennen; — Atropin und Digitalin sind gleichfalls an der Art des Sublimates zu erkennen, beide sublimiren nur in Gestalt fettähnlicher Tropfen, ersteres sehr leicht, letzteres sehr schwer, — ein Atropinsublimat reagirt auf Salzsäure ganz charakteristisch, Digitalin hat wenig mehr als negative Reactionsresultate.

Indem ich diese Notizen, das Ergebniss zahlreicher zeitraubender und anstrengender Versuche, veröffentliche, bin ich durchaus nicht der Meinung, etwas bereits Vollendetes geliefert zu haben. Mein aufrichtiger Wunsch ist der, durch meine Arbeit auch Andere anzuregen, den von mir betretenen Weg einzuschlagen, meine Versuche zu prüfen und sich von deren Werth und Brauchbarkeit zu überzeugen. Wird meine Arbeit der Prüfung und Beachtung werth gehalten, so finde ich darin reichen Ersatz für so manche derselben geopfernte Stunde.

Mainz, im April 1864.

Das Mikroskop in der Toxikologie.

Von

Dr. Helwig,

pract. Arzt u. grossh. Kreiswundarzt in Mainz.

Hierzu Tafel I.

In Casper's Vierteljahrschrift für ger. und öffentl. Medicin 1864 1. Heft habe ich unter obiger Aufschrift vorzugsweise vom Standpunkte des Gerichtsarztes begonnen, eine Reihe von Aufsätzen zu veröffentlichen, über den Gebrauch und die Anwendung des Mikroskopes bei Vergiftungen und zwar zunächst über den mikroskopischen Nachweis minimaler Dosen arseniger Säure. Da ich mittlerweile die dort mitgetheilten Versuche vielfach erweitert habe, und da der Gebrauch des Mikroskopes auch bei der wissenschaftlichen Bearbeitung specifisch chemischer Fragen immer mehr in Aufnahme kommt, so glaube ich es gerechtfertigt, auch den Lesern dieser Blätter in Kürze meine dort niedergelegten Erfahrungen vorzuführen, einzig von der Absicht geleitet, der Anwendung des Mikroskopes in immer weitem Kreisen nach Kräften Bahn zu brechen.

Die arsenige Säure krystallisirt bekanntlich in sehr schönen Regulär-Octaëdern und hat diese Eigenschaft in so hohem Grade, dass Mengen,