ebenfalls „Fliegenschwamm.“ Aber selbst Standort, Zeit und Bodenverhältnisse sind bei genauen Arbeiten zu berücksichtigen, indem solche grossen Einfluss auf chemischen Gehalt üben.

Ludwig Leiner.

Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

Von Dr. Heinrich Brunner, Privatdocent in Zürich.

1) Ueber den Nachweis von Pikrinsäure im Biere.

Pohl war es, welcher zuerst die Eigenschaft des meisten Wollgarnes, aus einer Pikrinsäurelösung die Pikrinsäure völlig auf sich nieder zu schlagen, zum Nachweis derselben benutzte. Die überraschend scharfen Resultate, welche er erhielt, veranlassten mich, einige Versuche anzustellen, die zu einer kleinen Erweiterung dieser sonst so schönen Methode führten. Zunächst machte ich die Beobachtung, dass die Tinctio n der Wolle sicherer und leichter bei etwas erhöhter Temperatur (Wasserbad) und nach vorherigem Ansäuern des Bieres mit Salzsäure vor sich geht, gleichzeitig aber war nicht zu verkennen, dass sich auf der Wolle ausser der intensiv gelben Farbe der Pikrinsäure auch noch färbende Extractivstoffe des Bieres abgeschieden hatten, die dem Ganzen eine schmutzig braungelbe Färbung ertheilten. Ich suchte daher nach einem Mittel, die Pikrinsäure von der Wolle zu trennen und selbst in kleinster vorhandener Menge noch anderweitig nachzuweisen, was folgendermassen gelang:

Man erwärmt das Wollgarn mit Ammoniakflüssigkeit, welche demselben alle Pikrinsäure entzieht, filtrirt und concentrirt die erhaltene Lösung bis auf einen geringen Rückstand im Wasserbade, alsdann setzt man einige Tropfen Cyankaliumlösung hinzu; war nur die geringste Spur von Pikrinsäure vorhanden, so tritt eine rothe Färbung von entstehendem Kaliumisopurpurat ein, eine Reaction, die man sich durch folgende Gleichung vergegenwärtigen kann:

Es ist Practicanten des Laboratoriums und mir auf diese Weise wiederholt gelungen, in einem Schoppen bairischen Bieres ein Milligramm Pikrinsäure nachzuweisen. —

2) Ueber Carbolsäurevergiftung.

Da Carbolsäureintoxicationen sehr selten vorgekommen sind, ist es vielleicht nicht ganz ungerechtfertigt, wenn ich den geehrten Lesern dieses Journalen den Verlauf einer derartigen Vergiftung, welche im Sommer 1871 im hiesigen Cantonspital durch Versehen eines Krankenwärters vorkam, in Kürze mittheile und gleichfalls das eingeschlagene Verfahren zum Nachweis des Giftes beifüge.

Herrn Dr. Krönlein, erster Assistent am Spital, verdanke ich folgenden Auszug aus der Krankengeschichte des Gestorbenen:

Der Patient kam in das Spital, an einer Epithelioma sinus frontalis leidend. Es wurde demselben das Geschwür incidirt und ihm dann innerlich Infus. Sennae compos., äusserlich, zum Waschen der Wunde, eine Lösung von 1 Theil Carbolsäure und 6 Theilen Wasser verordnet. Der Wärter des Kranken wollte Abends demselben einen Esslöffel voll des Inf. Senn. cps. eingeben, vergriff sich aber in den Flaschen und gab statt dessen einen Esslöffel voll von der Carbolsäure ein. Der Patient klagte sofort über heftiges Brennen im Schlunde, erbrach sich, es trat Pupillenverengung ein und wahrscheinlich Stricture des Oesophagus. Bald nach der Verwechslung kam ärztliche Hülfe, der Magen wurde sogleich dreimal mit ansehnlichen Mengen Wassers ausgepumpt, was aber die tödtliche Wirkung nicht hemmen konnte. Heftiges Angstgefühl befiel den Kranken, er reagierte nicht auf Lichteinfall und zeigte sehr frequenten Pulsschlag (184 — 204), kalter, klebriger Schweiss trat hervor und in tiefem Sopor ging der Bodauernswerthe zu Grunde. — Sein Blut war stark venös und zeigte unvollkommene Gerinnung.

*) O = 16,

War schon der Zeitverlauf zwischen Einnehmen der Carbonsäure und dem Nahen ärztlicher Hülfe ein sehr geringer, so lag doch der Wunsch nahe: zu erfahren, in wie weit die Zeit zur Resorption des Giftes genügte oder nicht. Es wurden zu dem Behufe der Mageninhalt, die Leber, das Herzblut und Aderlassblut sowie der Urin mir zur chemischen Untersuchung übergeben. Mit Ausnahme des Mageninhaltes konnte jedoch in keinem der erwähnten Theile Carbonsäure nachgewiesen werden, sei es nun, dass keine so schnelle Resorption stattfand, oder, was wahrscheinlicher erscheint, es war die Menge der im Körper vertheilten Carbonsäure eine so geringe, dass sie sich dem Erkennen durch chemische Reactionen entzog. Selbst der Mageninhalt war durch das Auspumpen so von der Carbonsäure befreit, dass sie ohne Weiteres nicht durch den Geruch wahrgenommen werden konnte, was mich zu folgendem Verfahren veranlasste:

Der wässrige Mageninhalt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und aus einer Retorte über freiem Feuer der Destillation unterworfen, bis circa ein Drittheil übergegangen war. Das Destillat zeigte noch immer nicht den Phenolgeruch, erst nachdem auf gleiche Weise viermal verfahren war, gelang es in dem Uebergegangenen eine nach Phenol riechende Flüssigkeit zu erhalten, welche, mit etwas Eisenchlorid versetzt, die für die Carbonsäure charakteristische blauviolette Färbung gab.

3) Verhalten des Digitalin's und anderer Glycoside gegen Gallensäuren.

In No. 3 der diesjährigen berliner chemischen Berichte habe ich bereits über die Auffindung von Digitalin und auch Atropin in gerichtlichen Fällen eine Mittheilung gemacht, welche auch wohl hier der Erwähnung verdient.

Der Nachweis von Digitalin bei gerichtlich chemischen Untersuchungen ist bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe, wenn schon für die reine Substanz ziemlich gute Reactionen bekannt sind, bei gerichtlichen

Untersuchungen meist in einer Form erhalten wird, welche den Reagentien die gewünschte Wirkung erschweren.

Arbeitet man nach dem Verfahren von Stas-Otto, so wird der grösste Theil des Digitalin's als harzartiger Rückstand aus der sauren, aetherischen Lösung erhalten, während der geringere Theil desselben in die alkalische Aetherlösung übergeht. Aus Letzterer erhalten ist es von Delphinin nicht zu unterscheiden, welches beim Verdampfen mit Phosphorsäure und auch beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Bromwasser dieselben Farbenerscheinungen wie Digitalin giebt, ein Umstand, der noch dadurch erschwert wird, dass die Phosphorsäure-Reaction auch das Aconitin mit dem Delphinin und Digitalin theilt; man ist daher zum Nachweis des Letzteren auf den Auszug mit saurem Aether beschränkt, aus welchem es aber uns in seltenen Fällen glückt, die wesentlichste Reaction (rothe Färbung mit Schwefelsäure und Bromwasser) zu erhalten. Dieses veranlasste mich, nach einer möglichst sicheren Reaction zu suchen.

Ausgehend von dem Umstand, dass das Digitalin als Glucosid sich mit Schwefelsäure in Zucker und Digitalretin (Kosmann) spaltet, versuchte ich die Pettenkofer'sche Gallenreaction, welche gleichzeitig die empfindlichste Zuckerreaction ist, in Anwendung zu bringen, was auch recht glücklich gelang.

Die geringste Spur Digitalin in Wasser gelöst, mit einer verdünnten wässrigen Auflösung von eingetrockneter Galle versetzt, giebt nach dem Zufügen von conc. Schwefelsäure, bis sich die Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt, eine prächtig rothe Färbung. Operirt man so, dass die Schwefelsäure sich nicht mit der wässrigen Lösung mischt, so erhält man Anfangs eine rothe Zone, die sich allmählig über der ganzen Lösung verbreitet.

Um die Schärfe der Reaction, die in der That alle Erwartungen übertrifft, zu erproben, machte ich folgende Versuche: Von einer Aufkochung von 0,3 g. Fingerhutblättern in 180 g. Wasser wurde 1 CC. wie oben angegeben, geprüft: es trat die rothe Zone noch ganz scharf ein.

Zwei Schoppen bairisches Bier, der eine mit 0,05, der andere mit 0,03 g. Digitalin versetzt, wurden von sehr geübten Arbeitern des Laboratoriums nach der Stas-Otto'schen Methode untersucht. Aus beiden Untersuchungsobjecten gelang es nicht, mit der Schwefelsäure-Brom-Reaction das Digitalin nachzuweisen, während, als mit einem Glasstabe eine minime Quantität des erhaltenen Rückstandes aufgenommen wurde, nach dem Abspülen desselben mit Wasser, diese Flüssigkeit ganz intensiv die Pettenkofer'sche Reaction gab.

So weit ich es habe verfolgen können gaben alle Glycoside, wie zu erwarten stand, diese Reaction (ich prüfte bislang: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin und Glycyrrhizin) in fast gleich scharfer Weise wie Digitalin, was jedoch die Anwendung derselben bei gerichtlichen Untersuchungen insofern nicht hindert, als der chemische Nachweis eines Pflanzengiftes fast ausnahmslos in Beziehung zur vorhergegangenen physiologischen Wirkung zu bringen ist. — Erkennen wir doch z. B. das Pikrotoxin nur durch die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung, welche eine so grosse Anzahl der verschiedensten organischen Stoffe mit ihm theilt. Wie viele andere Stoffe organischer Natur theilen ferner mit dem Morphin die durch Salpetersäure hervorgerufene rothe Färbung, die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid (welche unter Anderen fast alle sogenannte Orthosubstitutionsproducte der aromatischen Reihe geben) und endlich wie viele organische Stoffe der unschuldigsten Art reduciren nicht Jod aus Jodsäure! —

Wichtig ist nur noch das Verhalten anderer hier in Frage kommender Stoffe gegenüber der Pettenkofer'schen Reaction. Dem Rückstande aus saurem Aether könnten Spuren Milchsäure (aus Pflanzensäften, Magensaft etc.) und Weinsäure (zum Extrahiren angewandt) beigemischt sein; beide Säuren geben die Gallenreaction nicht. Ferner werden aus der sauren Lösung neben Digitalin noch Colchicin, Pikrotoxin und Spuren von Atropin erhalten, alle drei geben die Pettenkofer'sche Probe gleichfalls nicht. Ebenfalls unterscheidet sich das Digitalin durch dieses Verhalten gegen Gallensäuren von Delphinin und Aconitin, sowie von allen Alkaloiden, die ich

darauf prüfte, mit Ausnahme natürlich derjenigen, welche wie z. B. das Narcotin, Veratrin etc. sich allein schon mit Schwefelsäure roth färben.

4) Reaction auf Atropin.

Abgesehen von der Pupillenerweiternden Wirkung dient als chemische Reaction auf Atropin in gerichtlichen Fällen bislang nur der angenehme Blumengeruch, welcher entsteht, wenn man Atropin in ein erhitztes Gemenge von Kaliumbichromat oder Ammonmolybdat mit conc. Schwefelsäure einträgt und dann in die erhitzte Masse Wasser einspritzt (Herbst und Pfeiffer). Diese Reaction, so elegant sie ist, erfordert dennoch viel Gewandtheit und ist nicht unabhängig von Zufälligkeiten. Nach meinen Versuchen tritt der charakteristische Blumenduft unfehlbar ein, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porzellanschale etwas Atropin bringt und nun gelinde so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction zu Chromoxyd grüne Farbe annimmt.

Auch wenn man auf Atropin etwas Phosphorsäureanhydrid bringt und Wasser aufspritzt, kommt der Geruch zum Vorschein und noch besonders deutlich, wenn man alsdann erhitzt.

Schon seit einigen Jahren habe ich für die Practicanten unseres analytischen Laboratoriums an der Hand von Otto's „Ausmittlung der Gifte“ eine Tabelle ausgearbeitet, welche dieselben gerne benutzen, wenn es sich um Auffindung eines bekannteren Pflanzengiftes handelt. Bietet die Tabelle, abgesehen von einigen in jüngster Zeit erst bekannt gewordenen Reactionen, auch nichts Neues dar, so glaube ich sie doch bei dieser Gelegenheit mittheilen zu dürfen, in der Hoffnung, dem einen oder anderen Fachgenossen dadurch eine practische Hülfe bei der forensischen Analyse zu geben. Ich habe sie so zusammenzustellen versucht, dass ein vorhergegangenes Reagenz die Wirkung des nachfolgenden wo möglich nicht beeinträchtigt. *)

*) Siehe Beilage.