Fig. 2. Querschnitt durch ein Merikarp.
gf Gefässbündel, o Oelbehälter, e Embryo
(60/1 Vergr.).

braunem ätherischem Oele gefüllt. Das aus strahlig angeordneten, polygonalen, fettes Oel und Aleuronkörner enthaltenden Zellen bestehende Endosperm umschliesst den dunkelbraun gefärbten, verhältnissmässig grossen Embryo. Stärke ist nicht nachweisbar.

Bis jetzt sind die Bestandtheile der in Europa nunmehr wenig beachteten Droge nicht untersucht.

Strassburg, Pharmaceutisches Institut der Universität.

Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Toxicologisches.

Von Georg Baumert.

Aus des Verfassers Bericht über die von ihm 1885/86 im chemischen Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführten toxicologischen Analysen.

Nachstehend gestatte ich mir aus meinem oben citirten Berichte einige Stellen hervorzuheben, von denen ich glaube, dass sie den mit toxicologischen Untersuchungen sich beschäftigenden Fachgenossen einiges Interesse bieten. Da ich jede toxicologische Analyse wissenschaftlich so weit als möglich auszunutzen suche, z. B. in Bezug auf die Vergleichung verschiedener, älterer und neuerer, Methoden bei Ausmittlung des einen oder anderen Giftes, bei der Reinigung und Prüfung von Reagentien u. dergl. mehr, so hoffe ich, dass sich in dieser und gelegentlich folgenden Mittheilungen einige, ihre Veröffentlichung rechtfertigende, Beobachtungen und Erfahrungen finden werden.

Der erste Fall, dessen hier gedacht werden soll, gab Veranlassung und Gelegenheit die Beckurts'sche Methode des Arsennachweises zu prüfen.

Aus der Voruntersuchung war nur bekannt, dass J. in F. nach theilweisem Genuss des Mittagessens heftig erkrankt und noch selbigen Abends gestorben war. Die Diagnose war auf Phosphor- oder Arsenikvergiftung gestellt. Die chemische Untersuchung hat die letztere Annahme bestätigt.

Der geringe Speiserest, bestehend aus Kartoffelbrei, Mohrrüben und Fett, enthielt noch Arsenik in Substanz, der sich beim Aufweichen und Abschleppen leicht aussondern und in bekannter Weise prüfen liess. Ein etwa erbsengrosses Stück des Speiserestes mit Schwefelammonium digerirt, lieferte ein Filtrat, welches auf Zusatz von Salzsäure einen starken gelben Niederschlag gab, der als Schwefelarsen identificirt wurde.

Der trockne Speiserest (im Ganzen 2 — 3 g) enthielt nach quantitativer Ermittlung noch mindestens 0,025 g As^2O^3 .

Aus einem Theile des mit Erde, Moos etc. vermischten Erbrochenen wurden zwei deutlich sichtbare Arsenspiegel, sowie einige Flecke auf Porzellan erhalten.

Was die Untersuchung der Organe anbetrifft, so konnte nur aus Magen und Duodenum, beide vollständig leer, ein äusserst geringer Anflug im Rohr des Marsh'schen Apparates, aber keine Flecken auf Porzellan erhalten werden; die entfernteren Organe (Leber, Niere, Milz) lieferten überhaupt keinen als Arsenspiegel anzusprechenden Anflug. Unter Berücksichtigung der Krankengeschichte war das fast negative Ergebniss bei der Untersuchung der Leichentheile wohl erklärlich; durch stundenlanges Erbrechen, welches dem Mittagessen folgte, war das Gift sogleich aus den ersten Wegen, bis auf minimale Spuren, welche sich noch im Magen und Duodenum vorfanden, entfernt worden.

Zur Abscheidung des Arsens aus den Untersuchungsobjecten wurde bei dieser Untersuchung, wie schon angedeutet, die damals erst kurze Zeit bekannte Methode von Beckurts¹ zur Anwendung gebracht, d. h. die Untersuchungsobjecte wurden mit Salzsäure (ebenfals nach Beckurts desarsenirt²) und Eisenchlorid der Destillation

1) Dieses Archiv 1884, p. 653.

2) Ebenda 1884, p. 684.

unterworfen und die salzsauren Destillate, nach genügender Verdünnung, unmittelbar im Marsh'schen Apparate geprüft, nachdem die Reinheit der Reagentien und Apparate durch je einen, dem Hauptversuch unmittelbar vorausgehenden „blinden“ Versuch sicher gestellt war.

Die Beckurts'schen Angaben hatten sich im vorliegenden Falle vollkommen bestätigt, so dass ich schon seiner Zeit¹ Veranlassung nahm, dieselben zu weiterer Benutzung und Prüfung zu empfehlen. Ich selbst habe hierzu bis jetzt nur noch einmal Gelegenheit gehabt, und zwar in einem später zu besprechenden Falle, in welchem auf Gift überhaupt zu untersuchen war.

Die Beckurts'sche Methode lieferte hierbei ein negatives Resultat und zwar, wie sich später herausstellte, weil die Objecte überhaupt kein Arsen enthielten.

Ein Vorzug der Beckurts'schen Methode vor dem sonst üblichen Verfahren der Ausmittelung des Arsens besteht darin, dass die wenig angenehme und zeitraubende Manipulation der Zerstörung der organischen Substanz umgangen wird.

Zwar hat Beckurts (l. c.) an einer Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass bei seinem Verfahren die arsenige Säure und die Arsensäure quantitativ, das Schwefelarsen, sowie das elementare Arsen wenigstens theilweise in das salzsaure Destillat übergehen. Indessen halte ich zur weiteren Prüfung des Verfahrens vorläufig für nothwendig, in Fällen negativen Resultates einen Controlversuch nach dem alten Verfahren via Meyer'sche Schmelze auszuführen.

Derartige Controlversuche werden sich gewiss nur selten als nothwendig erweisen; denn einmal wird man das Beckurts'sche Verfahren meistens nur dann zur Anwendung bringen, wenn die Diagnose direct auf Arsenikvergiftung gestellt ist, und ist diese Diagnose richtig, so wird das Arsen voraussichtlich auch immer gefunden werden. Nur wenn bei Diagnose auf Arsenikvergiftung nach der Beckurts'schen Methode kein Arsen gefunden wird, würde festzustellen sein, ob das andere Verfahren ein gleichlautendes Resultat ergiebt.

In meinem Falle traf dies, wie gesagt, zu; die betreffenden Leichentheile, welche auf Gift überhaupt untersucht werden sollten, waren ca. 2 Jahre alt und enthielten das Arsen, wenn überhaupt, muthmasslich als Schwefelarsen. Da jedoch auch nach der alten

1) Chemiker-Zeitung IX, 904.

Methode Arsen nicht nachgewiesen werden konnte, so erklärt sich hieraus das negative Resultat der Beckurts'schen Methode in der einfachsten Weise.

Der Uebergang von diesem Verfahren zur alten Methode d. h. die Zerstörung der Organe wurde in der Weise bewerkstelligt, dass die salzsauren (natürlich auch eisenhaltigen) Destillationsrückstände gleich in derselben Retorte desorganisirt wurden; sie waren hierzu durch die vorgängige Destillation mit concentrirter Salzsäure auf das Beste vorbereitet.

Nachdem wieder so viel Säure zugegeben war, dass der Retorteninhalt einen dünnflüssigen Brei bildete, wurde derselbe in der mit dem Halse schräg aufrecht gerichteten Retorte auf einem Gasofen über Drahtnetz langsam zum Kochen erhitzt und auf dieser Temperatur bis zur Beendigung der Operation, d. h. bis die Retorte eine fast klare gelbe Flüssigkeit enthielt, erhalten.

Die Zuführung des Kaliumchlorates geschah durch den Tubus mittelst eines darin befestigten Hahntrichters in Gestalt einer, bei der Temperatur des Arbeitsraumes gesättigten, wässrigen Lösung. Dieselbe fiel tropfenweise im Tempo langsamen Pulsschlages in den Retorteninhalt hinein. Wesentlich ist, dass man die Tropfen, damit sie die obenauf befindliche Fettschicht durchschlagen und möglichst tief in die zu oxydirende Masse eindringen können, thunlichst hoch herabfallen lässt. Dies wird leicht dadurch erreicht, dass man die Ausflussröhre des Hahntrichters nur wenig in die geräumige Retorte hineinragen lässt.

Der, wie erwähnt, schräg nach oben gerichtete Hals derselben war durch eine nach unten gebogene lange Glasröhre mit einem kleinen Präparatengläse verbunden, in welchem sich etwa verflüchtigte, condensirbare Stoffe sammeln konnten und welches andererseits eine lange aufrechte Röhre trug, durch welche schädliche und widerliche Dämpfe in den Schornstein abgeführt wurden.

Diese kleine Modification der Zerstörung von Organen hat mich sehr befriedigt. Abgesehen davon, dass man dabei durch Chlor etc. nicht belästigt wird, ist man von der Zuführung des Oxydationsmittels, welche selbstthätig erfolgt, unabhängig. Letzteres gelangt vollständiger zur Ausnutzung, als wenn man es portionsweise in Substanz hineinwirft; denn im oberen Theile der Retorte waren grüne Dämpfe von nutzlos entweichendem Chlorgase kaum bemerkbar.

Beobachtet man, dass die einfallenden Tropfen des Oxydationsmittels nicht mehr so energisch wirken, wie zuerst, so giebt man etwas Säure zu.

Die Operation geht, soweit meine Erfahrung reicht, glatter und schneller zu Ende, als wenn man in offener Schale auf dem Wasserbade oxydirt, da sie bei höherer Temperatur vorgenommen wird.

Dass man statt der Retorte sich eines mit Hahntrichter etc. entsprechend vorgerichteten geräumigen Kolbens bedienen kann, ist selbstverständlich.

In einem zweiten und dritten Falle handelte es sich um versuchte bzw. vollendete Vergiftung eines Kindes durch Phosphor und zwar mit Hilfe von Milch, die angeblich 3 Mäusepillen und 4 Streichholzköpfchen enthielt.

Zeugen hatten das Kind, welches die vergiftete Milch sofort wieder von sich gab, Abends von einem „Feuerschein“ umgeben gesehen.

In Uebereinstimmung hiermit wurde der Milchrest bei der Prüfung nach der Mitscherlich'schen Methode noch stark phosphorhaltig gefunden.

Der Topf, worin diese Milch präparirt war, enthielt einen im Laufe der Zeit zusammengetrockneten kleisterartigen Rückstand, welcher wohl Pillenmasse war, da er ausser der Stärkereaction freie Säure enthielt und sein alkoholischer Auszug bzw. dessen in Salzsäure aufgenommener Verdampfungsrückstand eine starke Phosphorsäurereaction (mit Ammoniummolybdänat) lieferte.

Die anderen, zur Untersuchung vorliegenden Objecte (Wäsche, wollene Armbänder, das Hütchen der Trinkflasche) gaben nur Extracte mit sehr geringer Phosphorsäurereaction, welche auf Rechnung der natürlichen Phosphate in der Milch gesetzt wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Phosphor's in dem Milchreste wurden 855 g davon, mit Weinsäure sauer gemacht, so lange im Dampfstrom destillirt, bis ca. 100 ccm Destillat nach dem Eindampfen mit Chlorwasser nicht mehr auf Ammoniummolybdänat reagirten. Das Gesamtdestillat ist dann ebenso behandelt und im Rückstande die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt worden.

Das Resultat war folgendes:

855 g Milch lieferten $0,010 \text{ g Mg}^2\text{P}^2\text{O}^7 = 0,0028 \text{ g P}$.

Hieraus ergibt sich pro 1 l Milch ein Gehalt von ca. 3,38 mgr freien Phosphors.

Diese Menge würde nach den Ermittlungen von L. Meyer und Schifferdecker ¹ der Hälfte bis Dreiviertel des im Liter Milch ursprünglich vorhanden gewesenen freien Phosphors entsprechen.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass zwischen dem Vergiftungsversuch und der Analyse des Milchrestes ein Zeitraum von 5—6 Wochen lag. Ich sollte ferner angeben, wie viel Phosphor in einer resp. drei Mäusepillen enthalten sei?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden 8 Pillen (dieselben, von denen 3 angeblich in die Milch gethan worden waren) im Gewichte von 0,59 g durch Salpetersäurehydrat oxydirt, der Verdampfungsrückstand schwach geglüht, in salpetersaurem Wasser gelöst und auf 100 ccm verdünnt.

50 ccm dieser Lösung (entsprechend 4 Pillen oder 0,295 g Pillensubstanz) lieferten $0,0325 \text{ g Mg}^2 \text{P}^2 \text{O}^7 = 0,009 \text{ g P} = 3,05 \text{ Proc. P.}$

Eine zweite, von Herrn stud. pharm. Block ausgeführte, Bestimmung ergab 3,55 Proc. P.

Nach Abzug von 0,3 Proc. P, welcher auf die Phosphate in der Grundmasse (Mehl) der Pillen entfällt, bleiben also rund 3 Proc. Phosphor als ursprünglich wirksamer Bestandtheil der vorliegenden Pillen übrig.

Da aber 100 Pillen durchschnittlich 6 g wogen und 100 g Pillen nach obiger Ermittlung 3 g Phosphor enthielten, so entfällt auf die einzelne Pille ein durchschnittlicher Phosphorgehalt von 1,8 mgr.

3 Pillen hätten demnach 5,4 mgr P enthalten.

Noch bevor dieser Fall als „Mordversuch“ zur Aburtheilung gelangte, starb das Kind, welchem die vergiftete Milch zugebracht war, und es wurde nunmehr von Seiten des Gerichts die chemische Untersuchung verschiedener Theile (Speiseröhre, Magen, Leber, Milz, Nieren, Blut) der Leiche angeordnet zum Zwecke der Feststellung, ob der Mordversuch vielleicht die Ursache des, übrigens fast 7 Wochen später erfolgten Todes des qu. Kindes gewesen sein könne?

Diese Frage blieb indessen offen, da die Untersuchung der genannten Objecte, sowohl nach der Mitscherlich'schen, wie nach der Dusart-Blondlot'schen Methode ein, unter den obwaltenden Umständen übrigens mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehendes, absolut negatives Resultat ergab.

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 279.

Einen weiteren Fall von muthmaasslicher, aber ebenfalls unerwiesener, Phosphorvergiftung, der meines Wissens nicht zur Aburtheilung gekommen ist, erwähne ich nur, weil hier die dem Gerichtschemiker zur Beachtung empfohlenen rothen Flecken an der inneren Magenwandung, sowie eine hochgradige Verfettung der inneren Organe, insonderheit der Leber, ganz in die Augen fallend waren. Da jedoch chemisch keine, für Phosphorvergiftung sprechende Thatsache festgestellt werden konnte, so musste die entscheidende Stimme dem medicinischen Gutachten überlassen werden. Wie dieses gelaftet hat, ist mir nicht bekannt geworden.

In einem vierten Falle handelte es sich um eine Carbolsäurevergiftung mit tödtlichem Ausgange.

Da der Sachverhalt von vornherein nicht zweifelhaft war, so konnte es sich bei der chemischen Untersuchung nur um den Nachweis bezw. die quantitative Bestimmung der Carbolsäure in verschiedenen Organen des Verstorbenen handeln.

Dieser Nachweis ist in der üblichen Art: Destillation der mit Weinsäure angesäuerten Objecte im Wasserdampfstrome und Fällung des Destillates mit Bromwasser, geführt worden. Die quantitative Bestimmung geschah als Phenoltribromid durch unmittelbare Wägung desselben im gewaschenen und getrockneten Zustande. Der Schmelzpunkt des genannten Bromids zeigte sich in Folge beigemengter fremdartiger Stoffe etwas erhöht, nämlich $96^{\circ} - 97^{\circ} \text{ C}$.

Von diesem so beschaffenen, also nicht ganz reinen, Phenoltribromid wurden erhalten aus:

- A. 255 g vom Object I (Mageninhalt, Theile des Magens, Darmes und der Leber) in 480° g Destillat 0,0336 g Phenoltribromid = 0,0095 g Phenol entsprechend 0,00372 Proc. des Objectes.
- B. 342 g vom Object II (Nieren, Harn, Harnblase) in 1666 g Destillat 2,33 g Phenoltribromid = 0,6617 g Phenol entsprechend 0,1934 Proc. des Objectes.

Nieren, Harn und Harnblase waren demnach der Hauptsitz des Giftes.

Berücksichtigt man, dass der in Untersuchung genommene Theil der Objecte etwa die Hälfte ihrer Gesamtmenge betrug, so sind hier Carbolsäuremengen ermittelt worden, welche nicht als Zersetzungsprodukte von Eiweisstoffen im lebenden bezw. todtten Organismus angesprochen werden können, sondern dem Körper von aussen zugeführt wurden.

Trotz dieses Carbonsäuregehaltes zeigten die Objecte am zweiten Tage nach der Obduction doch schon recht merkliche Symptome der Fäulniss, allerdings in den heissen Julitagen 1885.

In einer gelegentlichen Fortsetzung dieser Mittheilung gedenke ich einen recht lehrreichen Fall muthmaasslicher Colchicinvergiftung, über den z. Zt. die Acten noch nicht geschlossen sind, zu veröffentlichen.

Bismuthum oxyjodatum.

Von G. Greuel in Ferdinandshof.

Das Wismuthoxyjodid, welches bisher nur in der Jodwismuth-reaction von Bunsen eine bemerkenswerthe Rolle spielte, scheint nach den Erfolgen, welche Reynolds¹ mit diesem Präparat als Verbandmittel neuerdings erzielt hat, aus seiner gelehrten Reserve heraustreten und unter den für die practische Therapie wichtigen Präparaten einen Platz einnehmen zu wollen. Der genannte Forscher zieht das Wismuthoxyjodid bei chronischen Eiterungen, syphilitischen Geschwüren etc. dem Jodoform, innerlich bei Magenkrankheiten dem Bismuthsubnitrat bei weitem vor, und E. Matlack², welcher im „Philadelphia Hospital“ mehrere Monate hindurch Gelegenheit hatte, die Wirkung des Bismuthoxyjodid zu studiren, kommt zu dem Schlusse, „dass dasselbe überall da mit Vortheil anzuwenden sei, wo bisher das Subnitrat gebraucht wurde, und dass seine örtliche Wirkung wesentlich derjenigen des Jodoform gleiche, nur mit dem Unterschiede, dass ersteres der giftigen Nebeneigenschaften, sowie des unangenehmen Geruches ermangele, wodurch sich letzteres so unvortheilhaft auszeichne, und dass endlich weit geringere Gewichtsmengen Bismuthoxyjodid ausreichend seien, um gleich grosse Wundflächen zu bedecken.“

Angesichts des Lobes, welches dem Bismuthoxyjodid von den amerikanischen Aerzten gespendet wird, sowie des Umstandes, dass bereits einige deutsche Drogen-Firmen den soeben Bedeutung gewinnenden Artikel in ihren neuesten Preislisten führen, dürfte es vielleicht nicht unangezeigt sein, der pharmaceutischen Seite dieses Gegenstandes in einer kurzen Besprechung näher zu treten und unter

1) Amer. Journ. Pharm. Jan. 1887.

2) Ebendasselbst.