

Die angeführten Thatsachen dürften hinreichend beweisen, dass nur beim Zusammentreffen des chemischen und physiologischen Nachweises unter Berücksichtigung der Bitterkeit und der Alkalinität dem Gerichtskemiker eine genügende Grundlage gegeben ist, um sich mit Sicherheit über das Vorhandensein von Strychnin bejahend auszusprechen. Dass in dem Processe von Verona durch die chemische Untersuchung das Vorhandensein des Strychnins nicht zur Genüge erwiesen war, unterliegt keinem Zweifel, obschon über den Stoff, von welchem die das Strychnin charakterisirende Farbenreaction herrührte, keine Erklärung gegeben werden kann. Jedenfalls beweist dieser italienische Process neben den Ermittlungen Ranke's, welchen Einfluss die Entdeckung der Ptomaine für die forensische Chemie auch in Bezug auf eine Vergiftung hat, welche man nach der Zahl der seit dem Processe Palmer durch dieselbe herbeigeführten analytischen Untersuchungen gerichtlich-chemischer Experten und nach der weit grösseren Anzahl der regelmässig durch eine derartige Verhandlung hervorgerufenen freiwillig experimentellen Untersuchungen als abgeschlossen zu betrachten geneigt ist.

---

## Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure nach längerer Zeit.

Von E. Reichardt in Jena.

Bei der bekannten, raschen Zersetzung der Blausäure und fast noch mehr des Cyankaliums sind Beispiele von Nachweisung nach längerer Zeit immer von Interesse. Die Vergiftung geschah in Gegenwart von Zeugen als Selbstmord, wurde unbegreiflicher Weise nicht weiter gerichtlich festgestellt und erst auf Anforderungen

---

wird. Sicher ist sowohl der tetanische als der narkotische Effect dieser Präparate von einer örtlichen Action der darin enthaltenen Säuren, wie Ciotto und Lussana annehmen zu dürfen glaubten, nicht abhängig. Dass übrigens mit den Präparaten des gefaulten Mais bei Thiersuchen leicht abweichende Resultate erhalten werden, kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass das sogenannte Pellagrozein von Lombroso, wie es im Handel vorkommt, ja kein chemisch reiner Körper, sondern ein, je nach dem verwendeten Material der Darstellung verschiedenartig gestaltetes, Extract darstellt.

Betheiligter nach 4 Wochen die Ausgrabung der Leiche und Section angeordnet.

Die Zerstörung der Leiche war zwar eingetreten, aber keineswegs soweit, dass nicht eine vollständige Section stattfinden konnte. Das Ergebniss war in allen Beziehungen verneinend, keinerlei Anhalt konnte für eine bestimmte Vergiftungsweise gewonnen werden, wenigstens findet sich in dem Protocolle nichts von auffälligem Geruche u. dergl. verzeichnet, jedenfalls herrschte der Fäulnissgeruch schon bedeutend vor. Die von den Aerzten ausgeschiedenen Organe nebst etwas Urin gelangten endlich zur chemischen Prüfung in meine Hände. Es waren dies 3 Abtheilungen:

- 1) Magen, Speiseröhre und obere Darmstücke.
- 2) Herz, Milz, Leber.
- 3) Urin.

Der bei dem Beginn der Untersuchung zugezogene ärztliche Sachverständige fand ebenso wenig etwas Auffälliges an den gesendeten Organen, erklärte aber nach der Durchsicht der Acten und den überall keinen Anhalt bietenden Leichentheilen mit Bestimmtheit, dass nur eine Blausäure- oder Cyankaliumvergiftung vorliegen könne und auch ohne irgend einen chemischen Beweis von ihm mit völliger Sicherheit ausgesprochen werden könne, da die Erscheinungen bei der Vergiftung, der rasche Verlauf u. s. w., nur durch diese Gifte bewirkt würden.

Die chemische Untersuchung musste daher sofort auf Blausäure gerichtet und der Gang derselben demgemäss eingeleitet werden.

Der Geruch war bei allen 3 Gegenständen ein entschieden fauliger, der Urin besass den unangenehmen Geruch eines concentrirten, in Fäulniss übergegangenen. Bei den beiden anderen gemischten Organen wollte man zwar einen sehr schwachen Blausäuregeruch wahrnehmen, jedoch verdeckten denselben die vorherrschenden Fäulnissgase so, dass mit Sicherheit nichts festgestellt werden konnte.

Die Reaction der anhängenden Flüssigkeit war schwach sauer. Aetzende Säuren, Alkalien oder Metallgifte schloss schon die durchaus nicht zerstörte Beschaffenheit der Organe aus. Deshalb wurde beschlossen, die einzelnen Abtheilungen für sich einmal der unmittelbaren Destillation zu unterwerfen, um frei vorhandene Blausäure zu trennen, dann nachfolgend mit einem Uebermaass

von Weinsäure versetzt. Hierbei möchte ich bemerken und empfehlen, dass sich bei derartigem Erhitzen organischer Massen, welche hier noch mit etwas Wasser theilweise verdünnt werden mussten, sich ganz vorzüglich das Paraffinbad eignet, d. h. man giebt die Retorte oder den Destillirkolben einfach in eine grössere, mit Paraffin hinreichend versehene Schale. Das sonst so lästige Stossen und Schäumen der Massen tritt nicht ein und ich habe diese Destillation der einzelnen, etwas zerschnittenen Leichentheile in fast  $\frac{3}{4}$  damit erfüllten Flaschen vernehmen können unter ununterbrochenem Kochen ohne jedes Schäumen.

Ein kleiner Theil der Massen wurde noch zurückgehalten und etwas unmittelbares Filtrat mit Eisenoxyoxydullösung auf Ferrocyan- und Schwefelcyanverbindungen geprüft, jedoch waren dieselben nicht zugegen.

Die Destillate besaßen abermals vorwaltend den Geruch nach faulenden Stoffen, reagierten wenig auf Schwefelwasserstoff, wenig sauer, dasjenige vom Urin roch nach derselben faulenden Masse höchst unangenehm. Es mag noch bemerkt werden, dass bei den Destillaten der Organe wiederum scheinbar der Geruch nach Blausäure vorhanden war, jedoch durch die anderen vorwaltenden Riechstoffe so verdeckt, dass hierauf keinerlei Urtheil mit Sicherheit begründet werden konnte.

Nach der ersten Destillation für sich, welche unterbrochen wurde, als wiederholte Prüfungen auf Blausäure kein Ergebniss lieferten, geschah die zweite Destillation nach Zusatz von Weinsäure bis zum starken Vorwalten. Die Destillate wurden dann getrennt der Prüfung unterworfen, während die Rückstände getheilt der Prüfung auf Alkaloide und Metallgifte unterlagen.

Der Zusatz von Weinsäure entsprach hierbei zugleich dem Verfahren nach Stas-Otto bei der Aufsuchung der Alkaloide und die Prüfung auf anorganische Gifte geschah unter Anwendung von Salzsäure und chlorsaurem Kali u. s. w. Diese sämmtlichen Untersuchungen bewiesen die Abwesenheit derartiger Gifte, nur bei den Reactionen auf Alkaloide trat ein Körper in sehr kleinen Mengen auf, alkaloïdischer Natur, jedoch mit keinem der bekannten organischen Salzbasen übereinstimmend, jedenfalls ein sogen. Leichengift, Ptomain. Die Menge war ausserdem so gering, dass sie nur hinreichte, durch qualitative Reactionen die Abwesenheit der gewöhnlich vorkommenden Alkaloide zu beweisen.

### Prüfungen auf Blausäure.

Unter den Reactionen auf Blausäure wird namentlich dem Verhalten einer Mischung von Guajactinctur und Kupfervitriol besonderer Vorzug eingeräumt. Dragendorff (Ermittelung der Gifte S. 62) sagt darüber:

„Entschieden die empfindlichste Reaction auf Blausäure ist die von Schoenbein empfohlene mit Guajac. Zu einer Probe des Destillates werden einige Tropfen sehr verdünnter (ca. 1 : 1000) Kupfervitriollösung gesetzt und dann frisch bereitete 3procentige Guajactinctur hinzugefügt. Beim Umschütteln zeigt sich eine blaue Färbung des Gemisches, selbst bei Verdünnungen 1 : 100000. Will man gasförmige Blausäure darthun, etwa beim Oeffnen der Gefässe, in welchen die Untersuchungsobjecte übersandt werden, so benetzt man ein Stück schwedischen Filtrirpapieres mit der Tinctur und Kupferlösung und hängt sie in dem zu untersuchenden Gasgemisch auf. Auch bei der Section wird man in letzterer Form das Reagens häufiger mit Erfolg handhaben können. Schoenbein beobachtete die Blaufärbung des Papieres noch in einem 46 L. haltenden Ballon, nachdem er in denselben einen Tropfen 1procentiger Blausäure gegossen hatte, desgl. in einer 10 L. fassenden Flasche, in die er ein erbsengrosses Stück Cyankalium gebracht hatte. Leider wird die Reaction auch durch einige andere Körper z. B. Ammoniak und seine flüchtigen Salze hervorgerufen. Sie ist deshalb bei positivem Ausfall niemals für Blausäure endgültig beweisend, wohl aber kann man bei negativem Resultat behaupten, dass Blausäure nicht nachzuweisen sei. Auch Chlor, Brom, Ozon geben unter denselben Verhältnissen die Blaufärbung.“

Auf die vorliegenden Verhältnisse übertragen, wo es sich um Leichentheile handelte, welche schon weit in der Zersetzung vorgeschritten waren, so schlossen diese wohl die Gegenwart von oxydirenden Körpern aus, dagegen war unbedingt Ammoniak vorhanden, jedoch nicht frei, da die Reaction der Leichentheile entschieden sauer war.

Von sämmtlichen 3 Untersuchungsgegenständen wurden gesondert einige Theile in grössere Reagensgläser gegeben und in jedes Glas ein mit Kupfervitriollösung und Guajactinctur befeuchteter Papierstreifen so eingehängt, dass derselbe frei im Glase sich befand, nur den Ausdünstungen der Masse ausgesetzt. Bei den

Organen trat die Blaufärbung alsbald ein, bei dem Urin nicht. Als Gegenprobe wurde in einem getrennten Raume ein gleicher Versuch am Blausäuredampf selbst angestellt und die völlig gleiche Färbung erzielt. Ebenso gab die über den Destillaten der Organe befindliche Luftschicht diese Blausäureprobe, die Destillate des Urins abermals nicht.

Die Destillate des Urins zeigten überhaupt keine hier irgend werthbare Reaction, sie besaßen nur in höchstem Maasse den Geruch nach stark gefaultem Urin.

Zur Prüfung auf Blausäure sind mehrere andere Reactionen verwendbar, gleich ausgezeichnet durch die Schärfe, selbst bei sehr starker Verdünnung. Zunächst lässt sich die Blausäure sehr leicht und vollständig durch Silberlösung fällen; bei den hier zu erwartenden kleinsten Mengen schien aber diese Abscheidung die wenigst geeignete, da in den Destillaten namentlich auch Schwefelwasserstoff vorhanden war und dann Schwefelsilber mitgefällt wurde, welches störend wirken musste. Näher lag der Versuch der Bildung von Schwefelblausäure, wozu der etwa vorhandene Schwefelwasserstoff sogar behülflich sein konnte. Allein die weiteren Einwirkungen, um mit Sicherheit Schwefelblausäure zu erhalten, schliessen die Möglichkeit mit ein, dass sehr kleine Mengen durch Zersetzung entgehen können und so musste auch diese sonst so feine Reaction übergangen werden. Dagegen empfahl sich besonders die aus saurer Lösung stattfindende Abscheidung von Berlinerblau, dessen Unlöslichkeit ebenfalls gestattet, die kleinsten Mengen Blausäure zu finden.

Die beiden Destillate des Urins ergaben auch hierbei keinerlei brauchbare Reactionen. Zuerst wurde unmittelbar mit Eisenchloridlösung geprüft, ob nicht etwa Schwefelblausäure schon vorhanden sei; es zeigte sich die Abwesenheit derselben, sodann wurde eine Eisenchlorürchloridlösung zugefügt, Alkali im schwachen Uebermaass und nach kurzem Stehenlassen wieder Salzsäure bis zum deutlichen Vorwalten.

Die sämtlichen 4 Destillate, zu 2 von jedem Theile der gesendeten Organe, eins ohne Weinsäure, eins nach Zusatz derselben erhalten, zeigten hierbei Abscheidungen, welche zunächst als Trübung bemerkbar wurden; die durch Weinsäure erhaltene Probe von Milz, Leber und Niere liess sogar eine bläulich gefärbte Abscheidung wahrnehmen. Da so kleine Mengen Berlinerblau öfters

sehr langsam sich ablagernd, so wurden die sämmtlichen 4 Proben erwärmt und dann 5 Tage der Ruhe überlassen.

Die Destillate vom Urin blieben bei diesem Zusatze von Eisensalzen vollkommen klar, so dass dieselben nicht weiter zur Prüfung dienen konnten.

Nach fünftägigem Stehen hatte sich an dem Boden der Kochflaschen ein Niederschlag abgelagert; die Menge war überall äusserst gering und bald mehr oder weniger bläulich gefärbt; deshalb wurden die beiden Abscheidungen von einer Probe der Organe vereint filtrirt. Nach völligem Auswaschen mit Natron behandelt, konnte man deutlich eine Abscheidung von Eisenoxyd wahrnehmen, während die früher vorhandene bläuliche Färbung verschwand. Das Filtrat war gelblich gefärbt, die bläuliche Farbe des Niederschlages verschwunden. Dem Filtrate von Neuem Eisenchlorürchlorid zugefügt und alsdann Salzsäure bis zum Vorwalten, trat alsbald eine Trübung ein und nach etwa 12 Stunden hatte sich ein deutlich bläulich gefärbter Niederschlag an dem Boden des Gefässes angelagert. Es wurden endlich die Destillate der Organe überhaupt vereint d. h. die bläulich gefärbten Abscheidungen von beiden Theilen vereint gesammelt, wiederum mit Natron zerlegt und dem folgend mit Salzsäure nach vorherigem Zusatz von Eisenchlorürchlorid niedergeschlagen. Das Verschwinden und Wiedererscheinen des bläulich gefärbten Niederschlages trat stets ein und zeugte so für das Vorhandensein von Berlinerblau, jedoch war einestheils die Menge äusserst gering und dann haftete stets etwas färbende, vielleicht humusartige Substanz an, so dass der Beweis der Gegenwart von Blausäure wohl als gegeben betrachtet werden konnte, sehr wünschenswerth aber weitere Beweise. Deshalb wurde diese geringe Abscheidung mit 2fach verdünnter Schwefelsäure erwärmt, alsbald trat schwach, aber deutlich der Geruch nach Blausäure auf und ganz entschieden sofort die Guajakcupferreaction auf hereingehaltenen Papierstreifen. Der leicht ausführbare Versuch wurde mehrfach wiederholt durch erneutes Erwärmen der Probe.

So beweisend das Nichteintreten der Guajakcupferprobe sein muss für die Abwesenheit der Blausäure, so zaghaft wird der Sachverständige sein müssen, aus dem Eintreten derselben auf Blausäure unmittelbar zu schliessen, wie auch schon Dragendorff sehr richtig hervorhebt. Nachdem aber hier durch die Bildung

und Zersetzung von Berlinerblau wiederholt die Gegenwart der Blausäure erwiesen war, ist die Guajackupferreaction eine sehr wichtige Bestätigung, da namentlich die Bildung und Zerlegung des Berlinerblaus durch ziemlich starke Schwefelsäure die Gegenwart von anderen, die gleiche oder ähnliche Reaction bewirkenden Stoffen ausschliesst.

Der Einwand, dass sich Blausäure von selbst in den Fäulnissproducten finde, ist mehrfach gemacht, aber noch nicht bewiesen worden, namentlich sollte die Bildung von Schwefelblausäure leicht eintreten. Dass diese hier überhaupt nicht vorhanden war, wurde durch die Vorprüfungen festgestellt, die einfache Destillation und nachherige mit Weinsäure schliessen ebenso starke Einwirkungen auf die Leichenreste aus. Taylor hat wiederholt faulende Leichentheile in den verschiedensten Zuständen der Zersetzung auf Blausäure geprüft und nie dieselbe nachweisen können; dasselbe Ergebniss erhielt Lehmann. Ein Einwand, welcher ebenfalls erhoben wurde, liegt in dem allerdings nur äusserst geringen Vorkommen der Schwefelblausäure im Speichel, aus welchem dieselbe dann leicht in andere Organe gelangen kann. Dass Schwefelblausäure hier unmittelbar nicht nachgewiesen werden konnte, wurde soeben bemerkt, dagegen gaben sowohl die faulen Leichentheile für sich die Guajackupferreaction, wie endlich die durch Zersetzung des Berlinerblaus erst wieder erzeugte Blausäure und dürfte diese letztere Probe, aus stark saurer Flüssigkeit erhalten, gewiss eine sehr brauchbare und empfindlichste Bestätigung abgeben.

Die Section der Leiche geschah fast 6 Wochen nach dem Tode und die chemische Untersuchung begann genau 2 Monate nach dem Tode, und dennoch war es möglich, die Blausäure in Spuren vorzufinden.

Struve (Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1873. S. 19) liess Fleisch mit Cyankalium 18 Monate faulen und wies dann noch Blausäure nach; derselbe Forscher bevorzugt hauptsächlich die Reaction mit Rhodankalium; Preyer stellte durch seine umfangreichen Prüfungen über Nachweis der Blausäure, namentlich im Blute, fest, dass durch die Guajackupferreaction noch  $\frac{1}{12000000}$  nachgewiesen werden könne; die Genauigkeit dieser Reaction findet auch hier Bestätigung und besonders noch durch die Art der Abscheidung des Berlinerblaus Sicherheit. Ob Blausäure oder Cyankalium zur

Vergiftung gebraucht wurde, ist wohl nicht zu entscheiden; Cyankalium ist meist als haltbarer befunden worden, wie Blausäure.

## B. Monatsbericht.

**Reaction auf Gallensäuren.** — Nach Pettenkofer erkennt man die Gallensäuren leicht, indem man die Lösung derselben in conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  mit etwas Rohrzucker versetzt und erwärmt, es tritt dann eine intensiv rothe Färbung ein. Bei kleinen Mengen Substanz bietet jedoch diese Reaction Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist, einen Ueberschuss von Zucker zu vermeiden, und die braune Färbung einer Zuckerlösung in Schwefelsäure störend wirkt.

Drechsel schlägt deshalb folgende Modification vor. Man setzt zu der möglichst conc. Lösung der gallensanren Alkalien conc. syrupdicke Phosphorsäure und zwar so viel, dass die Flüssigkeit schwach syrupartig ist, fügt etwas Rohrzucker hinzu und erhitzt das Ganze in einem Reagircylinder im Wasserbade. Sind auch nur Spuren von Gallensäure zugegen, so tritt schon nach kurzem Erhitzen eine prachtvoll rothe bis purpurviolette Färbung ein, selbst wenn der Zucker in ziemlich grossem Ueberschuss vorhanden ist. (*Journ. pract. Chem.* 24, 45.) C. J.

**Zwei neue Mononitrophenole** will F. Fittica dargestellt haben ausser den bereits bekannten 3 Nitrophenolen, welche nach der Kekulé'schen Benzolringhypothese allein möglich sind. Sollte es wirklich der Fall sein, dass Fittica ein viertes und ein fünftes Mononitrophenol erhalten hat, so ist natürlich der Kekulé'sche Benzolring nicht ferner haltbar und würde hierdurch dem Verfasser die wohlverdiente Anerkennung für jahrelange Arbeiten, die auf Sturz jener Hypothese hinzielten, zutheil werden. Ob aber F. recht hat, scheint zur Zeit gegenüber den ein entgegengesetztes Resultat aufweisenden Arbeiten vieler anderer Chemiker doch noch sehr fraglich. (*Journ. pract. Chem.* 24, 1.) C. J.

**Ueber Phtalsäurederivate** berichtet O. Miller.

Isonitrophtalsäure ist fast gleich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Die Krystalle sind etwas gelblich gefärbt, enthalten 1 Mol. Krystallwasser =  $\text{C}^8\text{H}^5\text{NO}^6 + \text{H}^2\text{O}$  und verwittern an der Luft, wobei sie farblos werden.