

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1867. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1867.

In Commission bei G. Franz.

Herr Buchner sprach:

„Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure“.

Beobachtungen über die Beschaffenheit des Blutes von Thieren, welche mit Blausäure getödtet worden waren, sind in neuester Zeit mehrere gemacht worden. In München haben hierüber die Herren Collegen Voit und Heinrich Ranke genaue Versuche angestellt und in Bonn hat Hr. Dr. W. Preyer die Blausäure zum Gegenstand einer ausführlichen physiologischen Untersuchung gemacht, deren bisherigen Ergebnisse er in seiner vor wenigen Tagen erschienen Schrift: „Die Blausäure physiologisch untersucht. Erster Theil. Bonn 1868“ bekannt gemacht hat.

Der am 21. November dieses Jahres in München geschehene Mord an der Frau Gräfin Chorinsky Ledske, welcher, wie schon die Section vermuthen liess und wie die darauf von mir vorgenommene chemische Untersuchung ausser Zweifel stellte, mittelst Blausäure verübt worden war, hat mir Gelegenheit verschafft, die Beschaffenheit von menschlichem Blute nach einer solchen Vergiftung näher kennen zu lernen, denn unter den mir zur chemischen Untersuchung übergebenen Objecten befand sich auch das bei der Section der Leiche der genannten Gräfin gesammelte Blut, dessen Menge 285 Gramme, mithin etwas über $\frac{1}{2}$ Pfund betrug.

Meines Wissens ist man über die Art und Weise, wie der genannten Gräfin das Gift beigebracht wurde, noch vollkommen unaufgeklärt. Der Rest des Thee's, den die Unglückliche unmittelbar vor ihrem Tode in Gesellschaft ihrer angeblichen Mörderin getrunken, so wie die übrigen auf dem Tische vorgefundenen Flüssigkeiten, nämlich Milch,

Rum und Trinkwasser, dann der Inhalt des Nachtopfes enthielten weder Blausäure noch Cyankalium; auch die anderen zur Untersuchung gebrachten Gegenstände aus der Wohnung der Gräfin waren mit Ausnahme eines Gläschens mit Kirschlorbeerwasser, welches aber noch ganz voll war und dessen Inhalt der Aufschrift zufolge als ein Mittel gegen Leibschniden benutzt werden sollte, vollkommen frei von diesen Giften.

Die aufgeworfene Frage, ob Gräfin Ch. mit freier Blausäure oder mit Cyankalium vergiftet worden sei, konnte durch die chemische Untersuchung nicht bestimmt beantwortet werden, wohl aber kann ich mit Gewissheit behaupten, dass vier Tage nach dem Tode das Cyan im Mageninhalt und auch im Blute nur als freie Blausäure und nicht als Cyankalium vorhanden war und dass folglich, wenn auch Gräfin Ch. Cyankalium bekommen hätte, dieses durch chemische Zersetzung vollkommen in Cyanwasserstoff (Blausäure) verwandelt worden wäre.

Der dickbreiige Mageninhalt, welcher hauptsächlich aus zerkleinertem Schinken und Kartoffelresten bestand, roch etwas faulig, aber ausserdem so auffallend nach Blausäure, dass man schon dadurch auf die Vermuthung einer Blausäure-Vergiftung geführt wurde. Dieser mit Wasser gehörig verdünnte Magenbrei röthete Lackmuspapier ziemlich stark; als ein Theil davon destillirt wurde, gieng gleich Anfangs so viel Blausäure über, dass das Destillat nicht nur den charakteristischen Blausäure-Geruch im hohen Grade besass, sondern auch die bekannten chemischen Reactionen der Blausäure in unverkennbarer Weise zeigte.

Dass der Mageninhalt ausser Blausäure nicht auch Cyankalium oder eine derartige Cyanverbindung enthalte, konnte schon aus der sauren Reaction desselben geschlossen werden, indessen wurde, um den Beweis davon vollständig zu liefern, die Destillation des Magenbreies mit Wasser so

lange fortgesetzt, bis keine Blausäure mehr überging, worauf man den Destillationsrückstand mit Phosphorsäure vermischte und abermals destillirte. Aber diessmal konnte im Destillat keine Spur von Blausäure mehr entdeckt werden.

Ich habe, um die Menge der im Mageninhalt am 9. Tage nach dem Tode der Gräfin Ch. noch vorhandenen Blausäure beiläufig zu bestimmen, die Quantität dieser Säure in jenem Destillat, welches aus ungefähr einem Drittel des Magenbreies erhalten worden war, ausgemittelt. Es ergab sich hiebei eine Menge, welche auf den ganzen Mageninhalt berechnet nahezu 0,075 Grmm. oder 1,2 Gran wasserfreier Blausäure entspricht. Eine solche Menge ist in einem Quentchen der officinellen Blausäure und in ungefähr zwei Unzen Bittermandel- oder Kirschlorbeerwassers enthalten. Gräfin Ch. musste aber eine grössere Menge Blausäure erhalten haben, weil ein Theil des Giftes, abgesehen von der Verdunstung, in das Blut und in andere Organe überging und desshalb nicht mehr im Magen gefunden werden konnte.

Nebenbei will ich bemerken, dass das wässerige Destillat aus dem Speisebrei Lackmuspapier nicht röthete und dass demnach dieser Chymus ausser Blausäure keine andere flüchtige freie Säure und namentlich keine freie Salzsäure enthielt. Die das Lackmuspapier röthende Substanz blieb im Destillationsrückstand und ist demnach fixer Natur; dieser saure Rückstand lieferte nach dem Filtriren und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Dialyse an das vorgeschlagene Wasser hauptsächlich die Säure und einige Salze abgab. Diese Flüssigkeit wurde bis zur Syrupscosistenz eingedampft und dann ein paarmal mit warmem Weingeist behandelt, wobei sich ein Theil auflöste. Der Verdampfungsrückstand der weingeistigen Flüssigkeit röthete Lackmus sehr stark, zeigte sich aber frei von Phosphorsäure; die darin vorhandene fixe Säure war vielmehr organischer Natur und verhielt sich

wie Milchsäure; die Asche, welche beim Verbrennen zurückblieb, reagirte nicht mehr sauer, sondern im Gegentheil schwach alkalisch; Kali war darin in nur sehr geringer Menge und, wie es scheint, als Chlorkalium vorhanden; der Hauptsache nach bestand diese Asche aus Chlornatrium.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Dialysirten reagirte schwach sauer und war reich an Phosphorsäure und an Kali; ausser phosphorsaurem Kali konnte darin nichts Bemerkenswerthes gefunden werden.

Das ganze Verhalten der in Wasser löslichen Stoffe aus dem Destillationsrückstande des Mageninhaltes stimmt also mit demjenigen des Fleischsaftes überein; dasselbe unterstützt keineswegs die Annahme, dass Gräfin Ch. durch Cyankalium vergiftet worden sei.

Was nun die Beschaffenheit des Blutes aus der Leiche der Gräfin Ch. betrifft, so bot dasselbe einige auffallende Verschiedenheiten von gewöhnlichem menschlichen Leichenblute dar. Es fiel zunächst auf, dass dieses Blut eine helle kirschrothe Farbe hatte und diese Farbe mehrere Tage lang behielt, so wie dass dasselbe am fünften Tage und auch noch längere Zeit nach dem Tode nicht geronnen, sondern vollkommen flüssig war. Erst nach einigen Wochen fand man denjenigen Theil des Blutes, welchen man in einem lose bedeckten Gefässe bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt hatte, in eine dünne Gallerte verwandelt. Der hohe Grad der Unveränderlichkeit dieses Blutes gab sich ferner durch seine lange Unfähigkeit zu faulen zu erkennen. Am fünften Tage nach dem Tode roch es, obwohl vor dem Zutritt der Luft nicht geschützt, wie ganz frisches Blut; später nahm es einen etwas ranzigen Geruch, demjenigen alter Butter nicht unähnlich, an; ein Theil des Blutes, welcher in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, zeigte erst nach mehreren Wochen schwachen Fäulnissgeruch. Auch konnte an dem der Luft ausgesetzten

Blute lange keine Schimmelbildung beobachtet werden; erst als das Blut etwas geronnen war, waren auf seiner Oberfläche einzelne Schimmelpartien zu bemerken. Ich habe diesem noch hinzuzufügen, dass bei einer wenige Tage nach der Section vorgenommenen mikroskopischen Beobachtung des Blutes die meisten rothen Blutkörperchen darin zerstört waren.

Um zu sehen, ob sich in diesem Blute, welches, wie vorhin erwähnt, wie ganz frisches Blut aber durchaus nicht nach Blausäure roch, diese Säure am fünften Tage nach dem Tode chemisch nachweisen lasse, wurde ein Theil desselben gehörig mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Die erste Portion des Destillats, welche besonders aufgefangen wurde, besass den Geruch nach Blausäure ganz unverkennbar. Silberlösung brachte darin sogleich eine weisse Trübung hervor, die sich beim Schütteln zu einem flockigen, sich wie Cyansilber verhaltenden Niederschlag zusammen begab. Das mit Kalilauge und hierauf mit ein Paar Tropfen Eisenoxyduloxyd-Lösung vermischte Destillat wurde beim Ansäuern mit Salzsäure intensiv blau und bildete nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau. Mit einigen Tropfen Schwefelammonium vermischt und auf ein kleines Volumen eingedampft, gab es mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, die bewies, dass sich hier Rhodanammonium gebildet hatte, welches nur aus der im Destillat vorhandenen Blausäure entstanden sein konnte.

Durch diese Versuche ist also der Beweis auf das Bestimmteste geliefert, dass sich noch am fünften Tage nach dem Tode Blausäure in dem Blute damit Vergifteter sicher erkennen lässt. Es ist mir diess selbst ein paar Wochen später noch gelungen, ja sogar in dem fast vertrockneten Blute, welches sich aus der Mundhöhle der Leiche über den oberen Theil der Kleidung und auf die Stelle des Zimmer-

bodens, auf welcher Gräfin Ch. am zweiten Tage nach ihrer Ermordung liegend gefunden wurde, ergossen hatte, konnte ich auf die vorhin beschriebene Weise Spuren von Blausäure deutlich nachweisen, ebenso in den mir zur Untersuchung überschickten Eingeweiden und namentlich in der Leber und Milz.

Als die empfindlichste Methode, um geringe Spuren von Blausäure zu entdecken, hat sich hiebei die von Hrn. v. Liebig ausgemittelte¹⁾ gezeigt, welche auf der leichten Umwandlung der Blausäure in Rhodanammonium durch Schwefelammonium und der Reaction des Eisenchlorides auf das Rhodanammonium beruht. Dieser Methode am nächsten steht hinsichtlich der Empfindlichkeit die Umwandlung der Blausäure in Berlinerblau. Aber man muss, um bei sehr geringen Spuren von Blausäure die blaue Färbung sichtbar zu machen, das mit Kalilauge versetzte Destillat zuvor auf ein kleines Volumen eindampfen, ehe man sie mit einem oder zwei Tropfen Eisenoxyd-Oxydullösung vermischt und mit Salzsäure ansäuert. Auch kommt der Niederschlag von Berlinerblau in Form blauer Flöckchen oft erst zum Vorschein, wenn man die Flüssigkeit in einer Probirröhre ein Paar Tage lang mässiger Wärme ausgesetzt hat. Spuren von Blausäure werden auch durch Silberlösung angezeigt, allein da das Cyansilber keine charakteristische Farbe hat und Spuren desselben von Chlorsilberspuren nicht wohl unterschieden werden können, so würde natürlich diese Reaction allein nicht hinreichen, um eine sehr geringe Menge Blausäure sicher zu erkennen. Ich habe mich übrigens jüngst bei der Untersuchung des mir von Hrn. Collegen Voit zur Verfügung gestellten Blutes von einem Hunde, der mit einer Mini-

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1847. LXI, 127.

maldosis von Cyankalium getödtet worden war, überzeugt, dass in dem Destillat eines solchen mit Phosphorsäure angesäuerten Blutes weder durch Silber- noch durch Eisenlösung, sondern nur durch die Rhodanreaction an der Gränze chemischer Wahrnehmung stehende Blausäurespuren wahrgenommen werden konnten.

In neuester Zeit hat Hr. Schönbein in Basel ein sehr interessantes Verhalten der Blausäure zu den Blutkörperchen beobachtet und in der Zeitschrift für Biologie²⁾ beschrieben, welches, wie auch ich mich überzeugt habe, als das empfindlichste Reagens auf Blausäure und namentlich zur Nachweisung derselben im Blute bezeichnet werden muss. Dieser Chemiker hat schon vor einigen Jahren gefunden, dass die Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen. Diese Fähigkeit, welche offenbar von dem wesentlichen Bestandtheil der Blutkörperchen, dem sauerstoffsaugenden Hämoglobin herrührt, hat auch das mit Wasser verdünnte entfaserte Blut, worin die Blutkörperchen aufgelöst sind, denn auch dieses katalysirt das Wasserstoffhyperoxyd mit stürmischer Lebhaftigkeit. Fügt man aber nach Schönbein eine nur sehr geringe Menge wässriger Blausäure zu solchem mit zwei Raumtheilen reinen Wassers verdünnten Blute, so wird die katalytische Wirkung der Blutkörperchen oder vielmehr des Hämoglobins so sehr geschwächt, dass bei der darauf folgenden Vermischung mit Wasserstoffhyperoxyd eine kaum noch merkliche Entbindung von Sauerstoffgas bewirkt wird.

Sehr bemerkenswerth ist die weitere von Schönbein festgestellte Thatsache, dass das verdünnte blausäurehaltige

2) Jahrgang 1867. III. 3. Heft.

Blut durch Wasserstoffhyperoxyd bis zur Undurchdringlichkeit gebräunt wird, was auf eine tief gehende Veränderung hindeutet, welche das Hämaglobin unter diesen Umständen erleidet.

Dass die Blausäure für sich allein auf das Hämaglobin weder chemisch noch anderweitig einwirkt, ergiebt sich schon aus dem Umstande, dass die Färbung der Blutflüssigkeit nach Zusatz von Blausäure unverändert bleibt (bei mehr Blausäure sich höher röthet) und dass blausäurehaltiges, mit Wasser gehörig verdünntes Blut im Spectrum die zwei so charakteristischen Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämaglobins (Oxyhämaglobins) zeigt. Schönbein hat gefunden, dass solches Blut seine frühere katalytische Wirksamkeit wieder äussert, nachdem man aus ihm die Blausäure hat verdampfen lassen. Die blausäurehaltige Blutflüssigkeit, welche man mehrere Stunden lang in einem flachen Gefässe und an einem mässig erwärmten Ort offen an der Luft hatte stehen lassen, vermochte das Wasserstoffsuperoxyd wieder lebhaft zu zerlegen, ohne durch Letzteres im Mindesten gebräunt zu werden, während die gleiche in einer luftdicht verschlossenen Flasche Tage lang gehaltene Flüssigkeit Wasserstoffhyperoxyd immer nur schwach katalysirte und durch dieses stark gebräunt wurde.

Die Eigenschaft blausäurehaltigen Blutes, durch Wasserstoffhyperoxyd tief gebräunt zu werden, macht es möglich, in jener Flüssigkeit noch eine verschwindend kleine Menge von Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen. Um dieses zu beweisen, hat Schönbein 50 Gramme entfaserten Ochsenblutes mit 450 Grammen Wassers und 5 Milligrammen Blausäure (auf die wasserfreie bezogen) versetzt. Dieses Gemisch wurde durch Wasserstoffhyperoxyd noch tief gebräunt, obgleich darin nur ein hunderttausendtel Blausäure enthalten war. Ja es konnte die Mischung noch mit der siebenfachen Menge Wassers verdünnt werden, so dass es

nur noch $\frac{1}{800000}$ Blausäure enthielt, um beim Zufügen von Wasserstoffhyperoxyd noch immer auf das Deutlichste gebräunt zu werden.

Schönbein konnte bei Anwendung dieses Verfahrens in gewöhnlichem Kirschwasser noch augenfälligst Blausäure nachweisen, die darin durch kein anderes Reagens mehr zu erkennen war; er bezeichnet deshalb die Blutkörperchen in Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd als das empfindlichste Reagens auf Blausäure. Uebrigens ist es, um die beschriebene Reaction zu erhalten, keineswegs gleichgiltig, in welcher Aufeinanderfolge man Blausäure und Wasserstoffsuperoxyd zu der Blutflüssigkeit fügt; denn wird das Superoxyd in einiger Menge zuerst beigemischt, so verursacht die Blausäure nicht die geringste Bräunung und wird das Wasserstoffsuperoxyd ebenso lebhaft katalysirt, als wenn keine Blausäure in dem Blute vorhanden wäre.

Ueber das Absorptionsspectrum des durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blutes hat Hr. Prof. Hagenbach in Basel Versuche angestellt. Er hat gefunden, dass in eben dem Masse, als die rothe Farbe der Blutflüssigkeit in die braune übergeht, die beiden charakteristischen, zwischen E und D liegenden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins im Spectrum verschwinden, ohne dass dafür ein neuer Streifen aufträte. Es erstreckt sich dann die Absorption ziemlich gleichmässig über das Spectralfeld, das Roth ausgenommen, welches bei einiger Concentration der Blutflüssigkeit allein noch durch dieselbe dringt. Dadurch kann man das blausäurehaltige durch Wasserstoffhyperoxyd gebräunte Blut von demjenigen, dessen Bräunung durch Schwefelsäure bewirkt ist, und welches jenem bis zum Verwechseln gleicht, unterscheiden, denn die schwefelsäurehaltige Blutflüssigkeit zeigt einen deutlichen Absorptionsstreifen im Roth, welcher dem durch Wasserstoffsyperoxyd gebräunten blausäurehaltigen Blute vollkommen fehlt.

Der an Gräfin Chorinsky begangene Giftmord bot mir eine ganz passende Gelegenheit dar, die Tauglichkeit des Schönbein'schen Verfahrens zur Nachweisung der Blausäure im Blute eines mit Blausäure vergifteten Menschen zu erproben. Ich brauche kaum zu sagen, dass ich hiebei die Angaben Schönbein's vollkommen bestätigt gefunden habe. Das Blut aus der Leiche der Gräfin Ch. hat sich auch bei dieser Prüfung als ein verhältnissmässig stark blausäurehaltiges erwiesen. Ich habe seitdem schon öfter dieses Verfahren an blausäure- sowie an cyankaliumhaltigen Blute geprüft und mich dabei von dem hohen Grade seiner Empfindlichkeit überzeugt. Das Blut von dem Hunde, welchen Hr. Collega Voit mit einer sehr geringen Menge Cyankaliums vergiftet hatte, wurde beim Vermischen mit Wasserstoffhyperoxyd auf das Deutlichste gebräunt, obwohl sich aus der Flüssigkeit ziemlich viele Sauerstoffbläschen entwickelten, während in demselben Blute, wie oben erwähnt wurde, bloss noch durch die Rhodanreaction an der Gränze chemischer Wahrnehmung stehende Blausäurespuren entdeckt werden konnten. Das durch Wasserstoffsuperoxyd erfolgende Dunklerwerden eines Blutes, welches nur Spuren von Blausäure enthält, nimmt man am besten durch einen vergleichenden Versuch wahr, indem man von gleichen Hälften des zu prüfenden Blutes die eine mit Wasserstoffhyperoxyd und die andere mit demselben Volumen reinen Wassers vermischt und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten betrachtet; wenige Tropfen Blutes genügen zu diesem Versuche.

Ich halte das Schönbein'sche Verfahren für das bequemste und empfindlichste zur Nachweisung der Blausäure im Blute. Aber damit man die Erscheinung des Dunklerwerdens durch Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen könne, darf das Blut nicht schon so alt sein, dass es durch freiwillige Zersetzung dunkler geworden ist, denn ein solches blausäurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in

seiner Farbe nicht mehr verändert. Im Blute aus der Leiche der Gräfin Ch. habe ich noch lange, nachdem Wasserstoffhyperoxyd keine Farbenveränderung mehr darin bewirkte, mittelst der anderen Reagentien Blausäure nachweisen können.

Herr Vogel legt

„Gerding's Geschichte der Chemie“, (Leipzig 1867) im Auftrage des Verfassers der Classe vor und berichtet darüber Folgendes:

Gerding's Geschichte der Chemie umfasst die historische Entwicklung der gesamten chemischen Wissenschaft in zwei Theilen; der erste Theil behandelt die allgemeine Geschichte der Chemie in vier Hauptperioden, chemische Kenntnisse des Alterthums, Zeitalter der Alchemie und medicinischen Chemie, das phlogistische Zeitalter und das quantitative Zeitalter, mit Rücksicht auf die hervorragendsten Chemiker und deren Leistungen. Der zweite Theil begreift die specielle Geschichte der Chemie oder die Geschichte der wichtigsten Lehren, Theorien und einzelnen Stoffe.

Kopp's Geschichte der Chemie — dieses anerkannt classische Werk — hat dem Verfasser als leitendes Muster gedient und es möchte vorliegendes Compendium neben jener unübertrefflichen Geschichte der Chemie beinahe als ein gewagtes Unternehmen erscheinen. Dieses Bedenken verschwindet indess bei der Erwägung, dass jenes vier Bände umfassende Werk während der Jahre 1843 bis 1847 erschienen ist und seitdem eine ausserordentliche Menge neuer Thatsachen, welche ihre Verzeichnung in den Annalen der