

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 43.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obers. Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hoestr. 146. **Leipzig**, Königstr. 83 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

C. Mai und H. Hurt: Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen 1601.
Ludwig Paul: Zur Geschichte der Naphtholsulfosäuren 1605.

W. Schloesser: Bemerkungen über die Einrichtung und Prüfung maßanalytischer Messgeräte 1608.
Julius Wagner: Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatz 1610.

Sitzungsberichte:

Die Jahresversammlung der Society of Chemical Industry in Neu-York am 8.—12.9. 1904. Sir William Ramsay:
Über den Studiengang der Chemiker als Vorbereitung für die technische Laufbahn 1611.

Referate:

Metallurgie und Hüttenfach; Metallbearbeitung 1614; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1620.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Wien; — Deutsche Erdölproduktion 1625; — Von der Weltausstellung in St. Louis (6. Brief) 1626; — Das Studium der Ausländer an deutschen Hochschulen 1627; — Leipzig; — Handels-Notizen; — Personal-Notizen 1628; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1629; — Patentlisten 1630; — Berichtigungen 1632.

Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen.

Von C. Mai und H. Hurt.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der k. Universität München.)

(Eingeg. d. 18.8. 1904.)

Dem einen von uns lag in der gerichtlichen Praxis unlängst der Fall vor, die Asche einer feuerbestatteten Leiche auf das Vorhandensein von Vergiftungsspuren untersuchen zu müssen.

Da unseres Wissens in der einschlägigen Literatur eingehendere Mitteilungen über das Verhalten der gebräuchlicheren Gifte beim Einäschern der betreffenden Leichen und die Möglichkeit ihres Nachweises in den Aschen nicht vorliegen, erschien es uns angezeigt, hierüber eine Reihe von Versuchen auszuführen, deren Ergebnisse insofern Interesse beanspruchen dürften, als der Feuerbestattung eine stetig zunehmende Bedeutung zukommt, und es daher nicht ausgeschlossen erscheint, daß der Gerichtschemiker künftig öfters in die Lage kommen kann, in den Rückständen verbrannter Leichen auf Gifte fahnden zu müssen.

Darüber, daß der Nachweis von Phosphor, Alkaloiden usw. in Leichenaschen von vornherein aussichtslos ist, dürfte ein Zweifel wohl nicht bestehen.

Weniger sicher erscheint dies dagegen bei Arsen, Quecksilber und Cyanwasserstoff, während die sonst hauptsächlich noch in Betracht kommenden Schwermetalle, wie Blei, Kupfer usw. ihrer Nichtflüchtigkeit wegen in den Aschen wohl stets leicht auffindbar sein werden.

Wir beschränkten unsere Versuche daher zunächst auf die Beobachtung des Verhaltes

von Arsen, Cyanwasserstoff und Quecksilber bei der Verbrennung von damit vergifteten Tieren.

Um die bei den Versuchen herrschenden Bedingungen, namentlich in bezug auf die Höhe der Verbrennungstemperatur usw., denen der Praxis möglichst anzupassen, beabsichtigten wir anfangs, die Tiere in einem Krematorium verbrennen zu lassen, mußten jedoch hiervon Abstand nehmen, da die um ihre Beihilfe angegangenen Krematorien das Ansinnen der Tierverbrennung aus naheliegenden Gründen ablehnten.

In dem Kadaverkrematorium des hiesigen k. hygienischen Instituts fand sich dafür indessen ein passender Ersatz, so daß angenommen werden darf, daß die etwaigen Abweichungen gegen die bei der Feuerbestattung der Leichen vorhandenen Bedingungen keine irgendwie nennenswerten sind.

Das benutzte Kadaverkrematorium, ein aus Ziegelmauerwerk aufgebauter Ofen von etwa 1,2 m Breite, 2,4 m Tiefe und 2,2 m Höhe, besitzt eine von zwei Seiten zugängliche, durchbrochene Feuerbrücke, auf der die Kadaver von den Heizgasen allseitig umspült werden, ohne mit den Flammen in direkte Berührung zu kommen. Als Heizmaterial dient Steinkohle, die auf einem seitlich unterhalb der Brücke befindlichen Rost liegt.

Zur Aufsammlung der Aschen wurde eine besondere Vorrichtung verwendet, bestehend aus einem Trog aus starkem Eisenblech, dessen Seitenwände oben eine Auzahl von Querstäben trugen, auf denen der Kadaver ruhte. Der Trog war mit Asbestpappe ausgekleidet und die Querstäbe mit Asbest umhüllt, um jede Berührung der Asche mit dem stets arsenhaltigen Eisen auszuschließen. Der Trog war außerdem mit einem Stück Asbestpappe überdacht.

Die Verbrennung ging in diesem Ofen verhältnismäßig rasch von statten und nahm bei

größeren Tieren etwa 2–3 Stunden in Anspruch. Die größeren Knochen waren dann stets völlig weißgebrannt und ließen sich im Mörser leicht pulvern; die Weichteile setzten der Verbrennung viel größeren Widerstand entgegen, als die Knochen und bildeten nach vollendetem Verbrennen gewöhnlich mehr oder weniger leicht zerreißliche, schwarze, klumpige Massen, die sich auch bei nachfolgendem, heftigem Glühen über dem Gebläse nicht oder doch nur sehr schwer und unvollständig noch weiter verbrennen ließen. Wesentlich erleichtert wird die Verbrennung der Weichteile, insbesondere der Eingeweide, durch Eröffnung der Bauchhöhle der Kadaver durch einen Längsschnitt.

Die höchste Temperatur im Ofen bei voller Feuerung wurde mit einem Pyrometer nach Le Chatelier zu 1120° bestimmt¹⁾.

A. Versuche mit Arsen.

1. Um festzustellen, ob in den Verbrennungsrückständen eines mit Arsентrioxyd vergifteten Tieres Arsen überhaupt noch nachzuweisen ist, oder ob, was eigentlich anzunehmen wäre, das gesamte Arsen bei Temperaturen über 1000° sich verflüchtigt, wurde zunächst ein Hund von 19,5 kg Gewicht mit Arsентrioxyd zu vergiften versucht, und zwar möglichst langsam, um eine Arsenanreicherung im Organismus zu erzielen.

Das Tier erhielt zu diesem Zwecke in den ersten drei Tagen 0,02 g As_2O_3 als wässrige Lösung des Natriumsalzes, und zwar in Dosen von je 1 mg in Milch, wobei keinerlei Änderung seines Wohlbefindens eintrat. Am vierten Tag erhielt es 0,5 g As_2O_3 als wässrige Lösung des Kaliumsalzes in zwei Dosen zu 0,1 und einer Dose zu 0,3 g. Er zeigte darauf etwas verringerte Munterkeit, erholte sich aber rasch und besaß nach kurzer Zeit wieder rege Freßlust. Am fünften Tag erhielt der Hund morgens 0,7 g Arsентrioxyd in Pulverform in Hackfleisch, das alsbald erbrochen, einige Zeit darauf aber wieder gefressen wurde, worauf er den Tag über fast regungslos und völlig ermattet dalag und verenden zu wollen schien; am nächsten Tag war er indessen wieder vollkommen munter und bei normaler Freßlust. Am Nachmittag des siebenten Tages erhielt er dann nochmals 1,5 g As_2O_3 als Kaliumsalzlösung in zwei Dosen in Milch, und da auch diese Menge die beabsichtigte tödliche Wirkung noch nicht zu haben schien, wurde das Tier am Abend des siebenten Tages durch Zertrümmern des Schädels getötet; der Hund scheint also eine gewisse Giftfestigkeit gegen Arsen besessen zu haben, da er trotz des enormen Gesamtbetrags von 2,72 g Arsентrioxyd in sieben Tagen nicht einging; ein erneuter Beweis dafür, wie vorsichtig man mit der Übertragung von Ergebnissen pharmakologischer Tiersuche auf menschliche Verhältnisse sein muß, denn derartigen Arsenmengen würde wohl so leicht kein Mensch widerstanden haben.

¹⁾ Die Temperatur in dem nach System Klingenstjerna mit Kokseuerung betriebenen Krematorium in Jena beträgt ca. 1000° , im Krematorium zu Gotha mit Gasregenerativheizung 750° .

Der Kadaver wurde nun sofort verbrannt, die größeren, völlig weißgebrannten Knochen für sich gesondert und die übrige Asche von Knochen und Weichteilen zusammen gepulvert.

Zum Arsennachweise wurde die Asche teils mit rauchender Salpetersäure, teils mit Salzsäure und Kaliumchlorat längere Zeit erhitzt, mit Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand mit heißem Wasser erschöpft und die entsprechend eingegangten Filtrate in bekannter Weise direkt im Apparat nach Marsh geprüft, wobei sich sowohl in der reinen Knochenasche, wie in der Mischasche die Gegenwart beträchtlicher Arsenmengen durch kräftige Spiegelbildung zu erkennen gab. Zur Identifizierung der Arsen-Spiegel leistete die von Strzyzowski²⁾ beschriebene Reduktion Fehlingscher Lösung gute Dienste.

Die zur Heizung des Verbrennungsofens benutzte Steinkohle war vorher auf einen Gehalt an Arsen untersucht und als davon praktisch frei befunden worden, um dem Einwand zu begegnen, daß allenfalls aus der Feuerung verflüchtigtes Arsen in die Asche gelangt wäre. Eine fein gepulverte Durchschnittsprobe der Kohle wurde zu diesem Zwecke mehrmals mit rauchender Salpetersäure abgedampft, der Rückstand in schmelzendes Salpeter-Sodagemisch eingetragen, die erkaltete Schmelze durch Abräuchen mit Schwefelsäure von der Salpetersäure befreit und im Apparat nach Marsh geprüft.

Ebensowenig war in der Asbestauskleidung des Eisentroges Arsen nachzuweisen gewesen, so daß nachträgliches Hineingelangen von Arsen in die Asche von außenher jedenfalls ausgeschlossen ist.

2. Zur Beobachtung der Verhältnisse bei akut verlaufenden Arsenvergiftungen erhielt ein Kaninchen von 2,85 kg Gewicht 0,05 g Arsентrioxyd als wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit der Schlundsonde; das Tier verendete bald und lieferte bei der Verbrennung 124 g Rückstände.

3. Die Verbrennung eines Kaninchens von 2,5 kg Gewicht, das durch subkutane Injektion von 0,1 g Arsентrioxyd als wässrige Lösung des Kaliumsalzes rasch getötet wurde, ergab 105 g Asche.

In den Verbrennungsrückständen der beiden akut vergifteten Tiere war Arsen nach dem Marshschen Verfahren deutlich nachweisbar, und zwar fand es sich fast ausschließlich in den Knochenaschen, während in den Weichteilrückständen kein Arsen, oder doch höchstens Spuren davon zu erkennen waren.

Das Arsen scheint also auch bei akut verlaufenden Vergiftungen sehr rasch in die Knochen zu wandern und dort in eine Form oder Bindung überzugehen, die sich ganz oder teilweise der Verflüchtigung bei hohen Temperaturen entzieht, während der in den Weichteilen verbleibende Teil der Reduktion und Verflüchtigung anheimfällt.

4. Zur Kontrolle wurden Pferdefleisch, Kalbfleisch und Kalbsknochen verbrannt, deren Rückstände sich als arsenfrei erwiesen.

²⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1904, 7, 77.

Ebenso war Arsen in den Knochenaschen von zwei uns zur Verfügung stehenden feuerbestatteten menschlichen Leichen nicht erkennbar.

Für die Praxis ergibt sich hieraus der Schluß, daß der forensisch-chemische Nachweis von Arsen in den Rückständen verbrannter Leichen möglich ist, und daß dafür hauptsächlich die Asche der Knochen in Betracht kommt.

Zur Gewinnung von Anhaltspunkten über die Form, in der sich das der Verflüchtigung entgangene Arsen in den Aschen findet, wurde versucht, etwa vorhandenes dreiwertiges Arsen durch Destillation mit Salzsäure als Arsentrichlorid überzutreiben. Zu diesem Zwecke wurden 100 g der gemischten Asche des Hundes 1 der Destillation mit Salzsäure unterworfen; das in gutgekühlter Vorlage aufgefangene Destillat enthielt in der Tat Arsen, während der Destillationsrückstand von Arsen völlig frei war.

Dieser Befund mußte um so mehr überraschen, als doch von vornherein nicht anzunehmen war, daß das Arsen ganz oder auch nur zum erheblichen Teil in dreiwertiger Form in den Aschen enthalten sein könne.

Der Versuch erwies sich denn auch als nicht stichhaltig, indem es sich bei einem Kontrollversuch herausstellte, daß Arsensäure bei der Destillation mit Salzsäure in Gegenwart organischer Substanzen, wie Tierkohle, zu arseniger Säure reduziert und als Arsentrichlorid verflüchtigt wird. Bei der Destillation von 0,1 g Arsensäure mit 3 g Tierkohle und etwa 100 g Salzsäure war das gesamte Arsen in kurzer Zeit als Trichlorid in die Vorlage übergegangen, und der Destillationsrückstand erwies sich als arsenfrei.

Bei der Destillation von Arsensäure mit Salzsäure allein ohne Tierkohle war kein Arsentrichlorid im Destillat erkennbar.

In der Glühhitze wird Arsensäure dagegen nicht, oder wenigstens nicht vollständig durch Tierkohle reduziert oder verflüchtigt; 100 g gehacktes Pferdefleisch wurden mit 2 mg Arsensäure in wässriger Lösung vermischt, getrocknet, verkohlt, die Kohle nach dem Zerreiben eine Stunde lang über dem Gebläse geglüht, nochmals zerrieben und eine weitere Stunde heftig geglüht. Nach dem Erkalten wurde die kohlige Asche mit kalter Salzsäure ausgezogen und das Filtrat im Apparat nach Marsh geprüft, wobei ein starker Arsen-Spiegel erhalten wurde.

In der Asche von Fleisch, das in gleicher Weise unter Zusatz von 2 mg Arsentrioxyd behandelt worden war, ließ sich Arsen nicht mehr erkennen.

Kržíčan und Plahl³⁾ konnten zwar kürzlich in der Asche von Brot, das mit weißem Arsenik vergiftet war, Arsentrioxyd nachweisen; sie vermuten, daß es durch Umhüllung mit dem geschmolzenen Kochsalz des Brotes vor der Verflüchtigung bewahrt wurde.

Um die Bindungsform des Arsens in den Aschen zu erkennen, wurde weiter versucht, etwa vorhandenes dreiwertiges Arsen mit Jod zu titrieren. Dabei erwies es sich zunächst erforder-

lich, die in den Aschen in reichlichen Mengen vorhandenen Schwefelverbindungen zu entfernen; 25 g der gepulverten Asche des Kaninchens 2 wurden zu diesem Behuf mit 20 ccm 10 % iger Bleiacetalösung und 100 ccm Wasser gekocht, nach dem Erkalten und nach Zusatz überschüssiger Kalilauge nochmals aufgekocht und das Ganze zwölf Stunden der Ruhe überlassen. Sodann wurde filtriert, der Rückstand mehrmals durch Abgießen ausgewaschen und in die vereinigten Filtrate und Waschwässer so lange Kohlensäure eingeleitet, bis Phenolphthalein nicht mehr gefärbt wurde. Die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit verbrauchte 24,8 ccm $\frac{2}{100}$ -n. Jodlösung, wodurch das Vorliegen eines geringen Teiles des vorhandenen Arsens in dreiwertiger Form wahrscheinlich gemacht ist. Als beweisend und abgeschlossen möchten wir unsere Versuche in dieser Hinsicht indessen noch nicht betrachten und behalten uns weitere diesbezügliche Mitteilungen einstweilen noch vor.

Daß die Hauptmenge des Arsens, wenigstens das in den Knochen enthaltene, in der fünfwertigen Form vorhanden ist, scheint uns übrigens schon daraus hervorzugehen, daß in sämtlichen Knochenaschen, die für sich gesammelt, feingepulvert und stundenlang über dem Gebläse heftig geglüht wurden, stets Arsen deutlich nachweisbar war.

Bei den Versuchen, die in den Verbrennungsrückständen enthaltenen Arsens Mengen quantitativ zu bestimmen, ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten.

Das Ausziehen der Aschen mit Säuren und Ausfällen des Arsens aus den Auszügen mit Schwefelwasserstoff erwies sich bei den vorliegenden geringen Arsens Mengen und vor allem wegen der schon erwähnten Gegenwart von Schwefelverbindungen in den Aschen als nicht angängig.

Das von A. Lam⁴⁾ angegebene Verfahren, wobei die im Marshschen Apparat erzeugten Arsenspiegel mit Sauerstoff zu Arsentrioxyd oxydiert und dies in Natriumbicarbonatlösung mit $\frac{2}{100}$ -n. Jodlösung titriert werden soll, befriedigte nicht, da der Endpunkt der Titration wegen des sich nur langsam vollziehenden Farbenumschlags nicht genau zu erkennen ist.

Die Abschätzung der Arsens Mengen durch Vergleichen der Stärke der im Marshschen Apparat erhaltenen Spiegel mit Normalspiegeln entbehrt von vornherein der für forensische Zwecke erforderlichen Genauigkeit und Sicherheit und wurde deshalb nicht näher in Betracht gezogen; wir beabsichtigen, auf die Verwendbarkeit des Schätzungsverfahrens demnächst eingehender zurückzukommen.

Das Verfahren von J. Mayrhofer⁵⁾ führte ebenfalls nicht zu ganz befriedigenden Ergebnissen; die angestellten Kontrollversuche zeigten nämlich, daß selbst bei der Verwendung der

⁴⁾ Jahresber. d. städt. Nahrungsmittelkontrolle Rotterdam 1902.

⁵⁾ Bericht über d. VII. Versamml. d. freien Vereinig. bayer. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1888, 141.

reinsten Zinksorten des Handels zur Wasserstoffentwickelung die vorgelegte Silberlösung nach 24 Stunden auch bei Abwesenheit von Arsen mehr oder weniger stark reduziert wird, und zwar auch dann, wenn man den Wasserstoff vorher ein langes Peligotrohr passieren läßt, das mit alkalischer Bleilösung getränktes Bimssteinstückchen enthält, um jede Spur allenfalls vorhandenen Schwefelwasserstoffs auszuschließen. Da sich die benutzten Zinksorten auch als phosphorfrei erwiesen, vermuten wir, daß die beobachtete Reduktion der Silberlösung durch Kohlenwasserstoffe bewirkt wird, die ihre Entstehung wohl einem geringen Kohlengehalt des Zinkes verdanken.

2 g Knochenasche des Kaninchens 3 verbrauchten bei einem Versuch nach Mayrhofer nach 24 stündiger Dauer unter Verwendung von 10 g Zink 0,8, bei einem zweiten Versuch 0,85 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Silberlösung. Bei den nebenhergehenden blinden Kontrollversuchen wurden in beiden Fällen 0,5 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Silberlösung verbraucht; es berechnen sich also für die 2 g Knochenasche 0,0375, und 0,04375 mg As. Von den dem Kaninchen durch subkutane Injektion einverleibten 100 mg Arsentrioxyd wären mithin noch 1,968, oder 2,187 mg elementaren Arsens nachzuweisen gewesen. Diese Zahlen können indessen auf irgendwelche Genauigkeit keinerlei Anspruch machen und sind mit allem Vorbehalt aufzunehmen.

Thorpe⁶⁾ hat unlängst den Vorschlag gemacht, beim Verfahren des Arsennachweises nach Marsh den Wasserstoff auf elektrolytischem Wege zu entwickeln, um die bei der Verwendung von Zink und Schwefelsäure nie fehlenden Mißstände zu vermeiden.

Wir sind jetzt mit Versuchen beschäftigt, durch Kombination des Vorschlags von Thorpe mit dem Mayrhoferschen Verfahren einen gangbaren Weg für die quantitative Bestimmung kleiner Arsenmengen aufzufinden, und hoffen, darüber demnächst nähere Angaben machen zu können.

B. Versuche mit Cyanwasserstoff.

1. Um zunächst festzustellen, ob sich bei der Verbrennung von Kadavern nicht etwa Cyan- oder Eisencyanwasserstoffverbindungen usw. bilden, die zu Irrtümern Anlaß geben könnten, wurde ein gesunder Hund von 18,7 kg Gewicht durch Zertrümmern des Schädels getötet und sofort verbrannt; es wurden 1,157 kg Asche erhalten, in der Cyan-, Sulfocyan- und Eisencyanwasserstoff nicht nachweisbar waren.

250 g der gepulverten Asche wurden mit 1000 ccm 5 % iger Natriumbicarbonatlösung zwei Tage in der Kälte stehen gelassen und das Filtrat dann unter Durchleiten von Kohlensäure aus dem Wasserbade abdestilliert; die eingekühlte Vorlage enthielt 25 % ige Kalilauge; eine Berlinerblaureaktion war nicht zu erhalten.

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade erhitzt, allmählich verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und die entwickelte Kohlen-

säure in Kalilauge eingeleitet; ferner wurden 100 g Asche direkt der Destillation mit verd. Schwefelsäure unterworfen, in beiden Fällen war aber in der vorgelegten Kalilauge kein Cyanwasserstoff erkennbar.

2. Ein Kaninchen von 2,69 kg Gewicht erhielt 0,05 g Kaliumcyanid mit der Schlundsonde und wurde nach dem Verenden verbrannt, wobei 95 g Asche erhalten wurden.

30 g davon wurden mit 8 % iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Durchsaugen von Luft destilliert, die Vorlage enthielt 1 ccm 30 % ige Kalilauge.

Weitere 30 g Asche wurden mit verd. Kalilauge, die mit etwas Kaliumplumbit versetzt war, gekocht und das Filtrat nach Zugabe überschüssiger verd. Schwefelsäure abdestilliert; die Vorlage enthielt 2 ccm 30 % ige Kalilauge.

Der Rest der Asche wurde mit 5 % iger Natriumbicarbonatlösung drei Tage in der Kälte unter häufigem Umschwenken stehen gelassen und das Filtrat unter Durchleiten von Kohlensäure aus dem Wasserbade bei 65° destilliert; die Vorlage enthielt 10 ccm 30 % ige Kalilauge. Letztere wurde dann nach Zusatz überschüssiger verd. Schwefelsäure aus einem kleinen Fraktionierkölbchen wieder der Destillation unterworfen, wobei die Vorlage 1 ccm 30 % ige Kalilauge enthielt. In keinem der Fälle war es möglich, in den Destillaten eine Reaktion auf Cyanwasserstoff zu erhalten.

3. Die 136 g wiegende Asche eines durch subkutane Injektion von 2 ccm 5 % iger wässriger Cyanwasserstoffsäure getöteten Kaninchens von 3,5 kg Gewicht wurde in derselben Weise und dem nämlichen negativen Befund auf das Vorhandensein von Cyanverbindungen geprüft.

Es darf somit angenommen werden, daß einerseits Cyanverbindungen bei der Verbrennung von Leichen nicht entstehen, und daß andererseits der Nachweis von Cyanverbindungen in der Asche von Körpern, die mit Kaliumcyanid oder Blausäure in zur Vergiftung hinreichenden Mengen vergiftet waren, nicht mehr möglich ist.

Vermutlich wird der Cyanwasserstoff durch die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure ausgetrieben. Wie durch besondere Versuche noch festgestellt wurde, sind Mengen von 0,1 mg Kaliumcyanid noch deutlich nachweisbar.

150 ccm Wasser, dem 1 mg Kaliumcyanid zugesetzt war, wurden nach Zugabe überschüssiger Weinsäure unter Durchsaugen von Luft aus dem Wasserbade destilliert; die Vorlage enthielt 1 ccm 25 % ige Kalilauge, die nachher eine starke Berlinerblaureaktion lieferte.

Der gleiche Versuch unter Verwendung von 0,1 mg Kaliumcyanid ergab eine zwar schwache, aber immerhin noch deutliche Berlinerblaureaktion im Destillat.

Eine Lösung von 1 mg Kaliumcyanid in 150 ccm Wasser, wurde nach Zusatz von 5 % Natriumbicarbonat aus dem Wasserbad destilliert; die Vorlage enthielt 2 ccm 25 % ige Kalilauge; sie ergab eine schwache Berlinerblaureaktion;

⁶⁾ Proc. Chem. Soc. 1903, 19, 183—185.

bei der Wiederholung des Versuchs unter Verwendung von 0,1 mg war keine Reaktion mehr erkennbar.

C. Versuche mit Quecksilber.

1. Ein Kaninchen von 3,015 kg Gewicht erhielt 0,25 g Quecksilberchlorid in wässriger Lösung mit der Schlundsonde; der Tod erfolgte nach 14 Stunden, und die Verbrennung lieferte 115 g Asche. Letztere wurde mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, das Chlor verjagt, das Filtrat mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt und 24 Stunden mit granuliertem Gold digeriert. Das von der Flüssigkeit durch Abgießen getrennte Gold wurde nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther und vorsichtigem Trocknen im gewogenen Röhrchen erhitzt. Das Röhrchen zeigte keine Gewichtszunahme; es war darin auch qualitativ kein Quecksilber erkennbar.

2. Ein Kaninchen von 2,57 kg Gewicht verendete nach Verabreichung von 0,1 g Quecksilberoxycyanid in wässriger Lösung mit der Schlundsonde nach 15 Minuten; bei der Verbrennung wurden 135 g Asche erhalten, wovon die eine Hälfte auf Quecksilber, die andere auf Cyan, in beiden Fällen mit negativem Befund geprüft wurden.

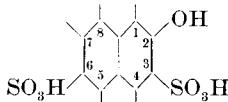
Der Nachweis von Quecksilber in den Verbrennungsrückständen damit vergifteter Körper ist also gleichfalls nicht möglich.

Zur Geschichte der Naphtolsulfosäuren.

Von LUDWIG PAUL.

(Eingeg. d. 29/6. 1904.)

Die rapide Entwicklung der Anilinfarbenindustrie ist wohl in erster Linie den sog. Azo-farbstoffen und unter diesen den Naphtolazofarbstoffen zuzuschreiben. Sie ist von dem Zeitpunkt an zu bemerken, als in den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning die β -Naphthol-disulfosäure



aufgefunden und daraus eine Reihe neuer prächtiger roter Farbstoffe hergestellt wurde, die dann unter dem Namen „Ponceaux“ Eingang in die Färbereitechnik fanden. Nach der durch das Patent Nr. 3229 geschützten Methode wurde β -Naphthol mit konz. Schwefelsäure während zehn Stunden auf 100–110° erhitzt. Zur Erzeugung rein roter Nuancen ist die Behandlung der auf irgend eine Weise erhaltenen Natriumsalze mittels Alkohol erforderlich. Der in Alkohol unlösliche Teil wird mit R-Salz, der darin gelöste mit G-Salz bezeichnet. Durch Kombination mit Diazocumol

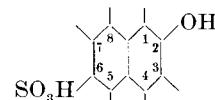


erhielt Baum aus dem R-Salz das Ponceau 3 R, jenen prachtvollen roten Farbstoff, der auf die

einfachste Weise im schwach sauren Bade Wolle anfärbt und auch zur Bereitung schön roter Lacke dient. Entsprechend der Bedeutung dieses Farbstoffs war die Nachfrage; infolgedessen sahen sich die Höchster Farbwerke veranlaßt, eine tägliche Produktion einzurichten, die vielleicht den Bedarf überschritt. Der anfänglich gezahlte hohe Preis veranlaßte die weitgehendsten Einrichtungen und die Möglichkeit, diese abzuschreiben.

Auf diese Weise konnte der Preis infolge inzwischen aufgetauchter Konkurrenz herabgesetzt werden, so daß derselbe heute bis auf 1,70 M pro Kilo gesunken ist. Die Rentabilität ist daher nur möglich bei einer in großem Maßstabe betriebenen Fabrikation.

Es lag nun sehr nahe, die im vorhergehenden besprochene alkoholische Behandlung des rohen disulfosäuren Salzes auch auf die schon seit 1869 bekannte, von Schaeffer zuerst dargestellte β -Naphthol- β -monosulfosäure¹⁾



auszudehnen. Dies wurde zuerst von Frank in den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ausgeführt, welcher dadurch zum Entdecker der β -Naphthol- α -monosulfosäure wurde. Der durch Kombination derselben mit der Diazoazobenzol-monosulfosäure erhaltene rote Farbstoff: Croceinscharlach 3 B, hatte vor dem Ponceau 3 B den Vorzug, bei Gegenwart von Alaun auch Baumwolle anzufärben. Allerdings waren die Färbungen sehr unecht und hielten die Wäsche nicht aus. Mit derartig rot angefärbtem Baumwollstoff überzogene Regenschirme hätten bald ein klägliches Bild geboten.

Der Konsum in der Baumwollfärberei beschränkte sich vielmehr auf jene Fabrikate, bei welchen infolge ihrer Billigkeit die Anwendung von Alizarin ausgeschlossen war. Da nun Wolle durch die neuen Croceinscharlachs 3 B, 3 BX, 7 B in derselben einfachen Weise wie durch die Höchster Ponceaux angefärbt wurde, so begannen sich beide Produkte bald eine lebhafte Konkurrenz zu machen, welche noch erhöht wurde, als ein drittes Konkurrenzprodukt in dem neuen Ponceau 4 RB seitens der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hinzutrat. Um dieses zu verstehen, muß man die von beiden Firmen, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und den Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer, gewählten Verfahren zur Herstellung der beiden gleich zusammengesetzten Produkte miteinander vergleichen.

Das betreffende Patent der „Farbenfabriken“ schreibt eine möglichst schnelle Sulfierung fein gepulverten und trocknen Naphtols vor und extrahiert dann das auf irgend eine Weise erhaltene Gemisch der Natronsalze mit Alkohol. Gewöhnlich wurde wie folgt verfahren:

Das Sulfierungsgemisch, welches kein mit Diazobenzol nachweisbares β -Naphthol enthalten

¹⁾ Der genaue Preis zur Zeit ist nicht bekannt.