

2. Juni 1949

H. J. GOLDBACH, Marburg-L.: Die Verwendbarkeit von Mikromethoden zum Giftnachweis in der gerichtlichen Medizin.

In einem Gerichtsverfahren bei Tötung durch Gifte muß immer der chemische Nachweis des Giftes gefordert werden. Am brauchbarsten sind Methoden, die eine einwandfreie Isolierung der Substanz und deren Kennzeichnung durch physikalische Konstanten ermöglichen. Es wurde zum Nachweis von Barbital und Analgetica ein, gegenüber den früher gebräuchlichen Methoden, schnelleres Verfahren entwickelt.

Barbitale und Analgetica werden wie folgt isoliert: 20 g fein zerkleinerte und mit Quarzsand zerriebene Organteile (z. B. Leber oder Gehirn) werden mit 150 ml destilliertem Wasser und 3,3 ml 10-proz. Natronlauge in einer Weithalsflasche mit Glasstopfen 5 min kräftig geschüttelt. Man gibt 20 ml 10proz. Natriumwolframat-Lösung und dann unter beständigem Schütteln langsam 20 ml 0,67n Schwefelsäure zu. Dann säuert man mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure an, bis Universalindikatorpapier saure Reaktion zeigt. Man filtriert und schüttelt das Filtrat mit dem gleichen Volumen peroxyd- und vinylfreiem Äther aus. Der Ätherextrakt wird mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit je einem $\frac{1}{100}$ g Aktivkohle und Calciumcarbonat geschüttelt. Darauf wird filtriert und der Äther auf 1-2 ml abdestilliert. Die Behandlung des Filtrats mit Aktivkohle und Calciumcarbonat erscheint gerade bei Leichenmaterial vor allem deshalb wichtig, weil durch diese Behandlung Bernsteinsäure zurückgehalten wird, welche sehr häufig in faulenden und garenden Leichenteilen sowie im Blut nachzuweisen ist.

Nach dieser Reinigung werden die isolierten Giftstoffe in dem Gerät von *Opfer-Schaum*¹⁾ der Mikrosublimation unterworfen und mittels der *Koflerschen Mikromethoden* identifiziert.

Tierexperimentelle Untersuchungen zeigten, daß die Methode gestattet, noch nach 30-tägiger Fäulnisdauer Veronal und nach 16 Tagen Luminal in Organen nachzuweisen und einwandfrei zu identifizieren. Diese Ergebnisse lassen die Methode für forensische Untersuchungen besonders geeignet erscheinen.

29. Juni 1949

H. TRAUTWEIN, Marburg: Die Wirkungsweise des TB I 698.

Unter TB I 698 kommt es zu starken Stürzen und Schwankungen der Blutsenkungsreaktion, die auf ein Angreifen des TB I an zentrale Steuerungsmechanismen und dadurch bedingte Veränderungen der Plasma-

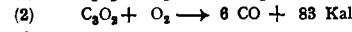
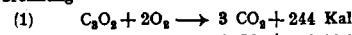
¹⁾ Pharmazie 2, 540 [1947]; vgl. Chem.-Ing.-Technik 21, 436 [1949].

Rundschau

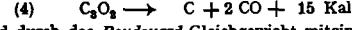
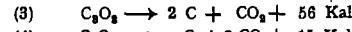
Die Ausbreitung radioaktiver Substanzen bei Atomexplosionen zeigt ein Beispiel, über das J. H. Webb berichtet. Am 16. 7. 1945 explodierte die Versuchsbombe bei Alamogordo, Neu-Mexiko, und am 6. 8. 1945 wurde in einer Mühle in Vincennes am Wabash, Indiana, also etwa 1700 km entfernt, ein Strohkarton hergestellt, der von der Eastman Kodak Co. zum Verpacken von Röntgenfilmen benutzt wurde. Nach 14 Tagen zeigten die Filme neblige Stellen, von denen festgestellt werden konnte, daß sie durch die γ -Strahlung von ^{141}Ce hervorgerufen worden waren, welches vermutlich durch den Wind in den Fluß und von dort in das Papier gelangt war. (Physical Rev. 76, 375 [1949]). —Bo. (733)

Brennt Kohlensuboxyd in trockener Luft? Kohlenoxyd verbrennt nur in Gegenwart von Spuren einer Wasserstoff enthaltenden Verbindung (H_2O , H_2S , NH_3 , C_2H_4) wie vermutet wurde durch rein chemische Kettenreaktion. Jedoch kann CO auch katalytisch oder durch Verpuffung mit trockenem Sauerstoff reagieren. K. Clusius und M. Huber untersuchten die Vorgänge am Kohlensuboxyd, C_2O_2 . Sie fanden: C_2O_2 brennt in trockener Luft weiter mit nicht rußender von der Mündung der Düse einige Millimeter abgehobener Flamme. Der Innenkegel ist klein, weißglühend, der Mantel groß und blau. In feuchter Luft verbrennt es mit annähernd doppelt so stark strahlender, trübgelber Flamme mit dünnen blauen Saum und starker Rußentwicklung. Ruß wird auch an der Brennermündung abgeschieden. CO-Flammen brennen in trockener Luft weiter, wenn C_2O_2 zugesetzt wird, und zwar um so mehr, je trockener die Verbrennungsluft ist. Die Zündgrenzen von C_2O_2 /Luft-Gemischen liegen bei 490 mm Gesamtdruck im feuchten System zwischen 6 und 30 Vol.-%, im trockenen System zwischen 16 und 31 Vol.-%; unterhalb von 16% explodieren trockene Mischungen sehr heftig nach Wasser-Zusatz. In der trockenen Kohlensuboxyd-Flamme erfolgen:

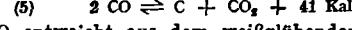
Verbrennung



Crackung



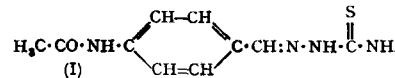
(3) und (4) sind durch das *Boudouard*-Gleichgewicht miteinander verknüpft



Das gebildete CO entweicht aus dem weißglühenden Kegel und verbrennt im äußeren Mantel der Flamme. Die Oxydation des primär abgeschiedenen Kohlenstoffstoffs unterliegt keiner Wasserdampf-Katalyse; die dabei auftretende Wärme heizt das entstandene CO auf, so daß es auch in trockener Luft weiterbrennt. Dazu muß aber der Kohlenstoff bereits in der Flammenbasis abgeschieden werden. Es konnte auch gezeigt werden, daß vorerhitztes CO in trockener Luft brennt. Das Abheben der Flamme kommt zustande, indem der zur Fortpflanzung der Verbrennung notwendige Sauerstoff von der Seite eindiffundiert. Mit zunehmender

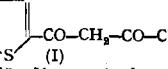
kolloide hinweisen. Auch die Serum-Eiweißreaktionen (Wellmann-Band, Takata-Reaktion, Grossche Probe und Cadmiumsulfat-Reaktion) zeigen charakteristische Veränderungen, die darauf hindeuten, daß die Tuberkulose aus einer exsudativen Phase in eine produktive überführt wird, damit aber auch aus einer sympathicotonen in eine mehr vagotone Reaktionslage. Auch die Untersuchungen des Blutzuckerverlaufes nach Adrenalin-Belastung wie des Blutdruckanstiegs nach Sympatol und des Blutbildes ließen auf eine vorherrschende vagotone Funktionslage schließen. Diese Feststellung, daß TB I 698 zu einer vagotonen Reaktionslage führt, gab Veranlassung, andere vagoton wirkende Stoffe wie das Prostigmin zum Vergleich heranzuziehen. Unter Prostigmin kam es zu gleichen Veränderungen der oben angeführten Reaktionen wie unter TB I 698. Auch die schlechte Färbbarkeit der Tuberkelbazillen im Sputum wurde bei beiden Stoffen gefunden, während TB I 698 einen Einfluß auf Darm und Blase zeigte im Sinne des Prostigmins. Die Morosche Tuberkulinprobe ist unter Zusatz von TB I 698 wie Prostigmin und übrigens auch Vigantol abgeschwächt, wahrscheinlich durch Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit der Haut.

TB I 698 (I) und Prostigmin sind auch chemisch verwandt. Prostigmin leitet sich als Urethanester vom Halbamid der Kohlensäure, TB I 698 als Thiosemicarbazone vom Harnstoff bzw. Thioharnstoff ab.



Eine ähnliche Wirkungsweise erscheint danach nicht unwahrscheinlich. Vielleicht ist TB I 698 auch ein Fermentgift ähnlich dem Prostigmin, das die Erregbarkeit des Parasympathicus steigert. Weitere Untersuchungen müssen dies klären. Jedenfalls scheint die wesentliche Wirkung des TB I 698 darin zu bestehen, die Geweberaktion durch Angreifen am vegetativen Nervensystem peripher wie zentral im Sinne einer Vagotonie zu verändern, so daß der Organismus in der Lage ist, von sich aus den Tuberkelbazillus energetischer anzugreifen und den tuberkulösen Herd bindegewebig umzuwandeln. Die tuberkulostatische Wirkung scheint daneben geringer zu sein. Auch sie könnte in einer Hemmung fermentativer Vorgänge im Tuberkelbazillus bestehen. Fortschritte der Therapie der Tuberkulose sind durch die Kombination von TB I 698 mit tuberkulostatisch stark wirksamen Mitteln wie Streptomycin und Paracetamolsalicylsäure zu erwarten. Günstig war auch die Kombination mit spezifischer Therapie. G.-T. [VB 129]

Trocknung, d. h. mit abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit, nimmt daher die Entfernung der Flamme von der Rohrmündung zu. (Helv. Chim. Acta 32, 2400/15 [1949]). —J. (723)

Thienyl-trifluor-aceton (I) gibt innere Komplexverbindungen mit Zirkon und Hafnium. Aus 2-n perchlorsaurer Lösung lassen sich die Metalle mit einer Benzol-Lösung des Komplexbildners extrahieren und zwar ist der Verteilungskoeffizient (K-Wert)* des Zirkonsalzes etwa 20-mal größer als der der Hafnium-Verbindung. Hierauf gründen E. H. Huff-man und L. J. Beaujail eine einfache Trennmethode für die sonst überaus schwierig zu trennenden Metalle. Aus einer Lösung, die 59% mehr Zirkonium als Hafnium enthielt, wurde durch Extraktion mit 0.025 m (I) 27% des Hafniums und nur 1,2% Zr extrahiert. Bei dreimaliger Ausschüttung einer Lösung, die mit 5% Zirkon verunreinigtes Hafnium enthielt, wurde mit 0.02 m (I) 50% des Hafniums mit nur noch 0,4% Verunreinigung wiedergewonnen. (J. Amer. Chem. Soc. 71, 3179/82 [1949]). —J. (725)

Über Boride des Tantals berichtet R. Kießling. Die Untersuchungen sind interessant, da das Radienverhältnis $r_{\text{B}}/r_{\text{Ta}}$ nahe bei dem von Hägg angegebenen kritischen Wert 0,59 liegt, bei dem Gitterumwandlungen auftreten müssen. Durch Pulverdiagramme wurde das System Ta-B untersucht und die Existenz verschiedener Boride festgestellt. Das kubisch raumzentrierte Gitter des Tantals wird bei der Aufnahme kleinerer Bor-Mengen zunächst nur aufgeweitet, bei größeren jedoch je nach der Temperatur des Zusammensinterns umgewandelt. Zwischen 950 und 1270° ist die „ α -Phase“ mit aufgeweittem Ta-Gitter existent, bei 1800 bis 1900° tritt die bei noch höheren Temperaturen instabile „ γ -Phase“ mit isolierten Bor-Atomen auf; sie entspricht der Verbindung Ta_2B . Bei 50 Atom-% Bor entsteht die homogene „ γ -Phase“ TaB , isomorph CrB , in der die Bor-Atome parallele Zickzack-Ketten durch das Gitter hindurch bilden. Mit 57% Bor entsteht die „ γ -Phase“, Ta_2B_4 . In ihr bilden die Bor-Atome Netzfragen; sie ist nicht homogen. Mit 64–72 Atom-% Bor tritt die wieder homogene „ ϵ -Phase“ auf mit der Verbindung TaB_2 vom AlB_3 -Typ. In ihr bilden die B-Atome kontinuierliche Netze. (Acta Chem. Scand. 3, 603/15 [1949]). —J. (730)

Eine Tüpfelreaktion auf Cadmium haben E. van Dalen und G. DeVries entwickelt. Nachdem Hg, Bi und Pb in der zweiten Gruppe des Analysenganges mit NH_3 abgeschieden sind, wird, falls Cu vorhanden, die Blaufärbung mit KCN zum Verschwinden gebracht. Man bringt sodann einen Tropfen 10proz. Na_2S -Lösung auf Filterpapier und läßt danach aus einer Kapillare einen Tropfen der Analysenlösung einsaugen. Es entsteht ein gelber Fleck von CdS . Die Empfindlichkeit beträgt 1:100000 neben der 5000-fachen Cu-Menge bei einem Tropfen von 0,05