

(Aus dem Institut für Gerichtliche und Soziale Medizin Halle a. d. S.
Direktor: Professor Dr. K. Walcher.)

Über ein Phosphorwasserstoff abgebendes Mäusevertilgungsmittel.

Von

Dr. phil. nat. **Hans Klauer.**

Die hier interessierende Phosphorwasserstoffverbindung hat die Formel PH_3 . Diese giftige gasförmige Verbindung entsteht unter anderem, wenn Metallphosphide mit Wasser oder verdünnten Säuren in Berührung kommen. Die bekannteste derartige Verbindung ist das Calciumphosphid Ca_3P_2 , das unter anderem im Calciumcarbid als Verunreinigung vorkommt, und die Ursache für das Auftreten von Phosphorwasserstoff in Acetylen ist.

Beim Menschen wurden bei Phosphorwasserstoffvergiftung beobachtet: Mehrtägiges Gefühl von Frost, erschwertes Atmen mit Spannungsgefühl in der Brust und bis zu Erstickungsfällen sich steigernd, stechende Schmerzen hinter dem Brustbein, Husten, aussetzender Puls, tiefste Schwäche mit Ohnmachtsanwandlungen, Schwindel, Ohrensausen und gastrische Störungen. Wiederholt wurden solche Vergiftungen als Fleischvergiftungen oder Typhus oder Genickstarre aufgefaßt. Der Ablauf des Leidens bis zum Tode kann 1—3 Tage dauern.

Der Leichenbefund weist nach *Lewin* nichts Charakteristisches auf, nach *Kobert* soll es bei subakuter und chronischer Vergiftung gelegentlich in der Leber zu schwachen Fetteinlagerungen kommen. *Flury* und *Zernik* geben als Sektionsbefunde an: Hyperämie von Luftröhre und Lungen mit Blutungen, weiter Verfettung der Organe, in akuten Fällen Lungenödem. Im Blute finden sich häufig sehr kleine stark lichtbrechende Körnchen.

Während *Meissner* beim Aufenthalt in einer stark nach Phosphorwasserstoff riechenden Atmosphäre keine Symptome einer Vergiftung an sich beobachten konnte, konstatierte *Hühnefeld* (siehe bei *Kobert*) Schmerzen in der Zwerchfellgegend, Gefühl der Kälte und Frösteln.

Der Angriffspunkt des Phosphorwasserstoffes ist offenbar das zentrale Nervensystem, das nach kurzer Reizung gelähmt wird. Daneben wird eine Wirkung auf die Blutgefäße angenommen.

Über den Grad der Giftigkeit des Phosphorwasserstoffes für den Menschen finden sich bei *Flury* und *Zernik* folgende Angaben:

Rasch tödlich	2,8	mg/l, das sind	2000 ccm/cbm
in $1\frac{1}{2}$ —1 Std. sofort oder später tödlich	0,56—0,84	„ „ „	400—600 „
„ $1\frac{1}{2}$ —Std. lebensgefährlich	0,4—0,6	„ „ „	290—430 „

$\frac{1}{2}$ —1 Std. ohne sofortige oder spätere Folgen ertragen	0,14—0,26 mg/l, das sind 100—190 cem/cbm
Bei mehrstündiger Einwirkung wirksam (nach 6 Std. noch Todesfall)	0,01 „ „ „ 7 „
Grenze der Wahrnehmbarkeit . . .	0,002—0,004 „ „ „ 1,4—2,8 „

Daß Phosphorwasserstoffvergiftungen recht selten vorkommen und sich fast ausschließlich auf Betriebsunfälle beschränken, ist wohl in erster Linie auf den unangenehmen Geruch, durch den schon Spuren von Phosphorwasserstoff bemerkt werden, zurückzuführen. So kam es, daß auch in dem nun zu schildernden Fall hierdurch ein Unheil verhindert wurde.

Die Ehefrau eines Schafmeisters war kränklich und wollte am nächsten Tage zum Arzt gehen. Sie bereitete aus diesem Grund schon vorher das Mittagsbrot und kochte unter anderem ein Stück Fleisch. Während dieses kochte, verließ sie die Küche. Nach einiger Zeit wurde sie durch einen äußerst unangenehmen Geruch aufmerksam, ging in die Küche und sah, daß das Fleisch und die Brühe eigentümlich rot gefärbt waren und bemerkte, daß der unangenehme Geruch aus dem Fleischtopf kam. Außer der Ehefrau war nur noch ein Lehrjunge im Hause anwesend, gegen den sich sofort der Verdacht richtete, daß er etwas in den Fleischtopf geworfen hatte. Als der Ehemann nach Hause kam und den Lehrjungen zur Rede stellte, gestand er schließlich, ein Mäusevertilgungsmittel, das er sich kurze Zeit vorher aus der Drogerie geholt habe, in den Topf geworfen zu haben, bestritt aber die Absicht, seinen Lehrherrn und dessen Ehefrau vergiften zu wollen, vielmehr hätte er sich selbst aus finanziellen Gründen und aus Liebeskummer das Leben nehmen wollen und hätte angenommen, das Fleisch wäre für ihn zum Abendessen bestimmt gewesen.

Er wurde der Polizei übergeben und diese beschlagnahmte den Inhalt des Fleischtopfes und ein Fläschchen mit rotem körnigen Inhalt, welches er in seiner Kammer aufbewahrt hatte und dessen Inhalt gerade so roch wie derjenige des Topfes. Beide Asservate wurden dem Institut zur Untersuchung eingeliefert.

Beim Öffnen des Fläschchens, das neben dem roten körnigen Inhalt noch Wasser enthielt, machte sich ein intensiver Geruch nach Knoblauch bemerkbar. Ein Streifen feuchtes Silbernitratpapier wurde sofort geschwärzt und wies somit auf Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff hin. Ein Teil der Probe wurde im Kohlensäurestrom erwärmt und das abziehende Gas durch eine Silbernitratlösung geleitet, die sich nach kurzer Zeit dunkel färbte und Flocken ausschied. Nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure, wobei sich alles löste, und nach Entfernung der Silberionen mit der gerade ausreichenden Menge Salzsäure, wurde ein Teil zur Prüfung auf Arsen im Marshschen Apparat vorbereitet, Arsen jedoch nicht gefunden. Im anderen Teil konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden. Diese konnte sich nur aus dem schwarzen Niederschlag gebildet haben, der demnach aus Phosphorsilber bestand, das sich seinerseits wieder nur aus dem gasförmigen Phosphorwasserstoff gebildet haben konnte.

Auch in dem Inhalt des Kochtopfes konnte Phosphorwasserstoff, erklärlicherweise aber nur in sehr geringer Menge, nachgewiesen werden.

Da der Phosphorwasserstoff nicht als solcher in dem Präparat enthalten gewesen sein konnte, sondern höchstwahrscheinlich als Phosphid vorlag, wurde das Originalpräparat daraufhin untersucht.

Es handelte sich um das Hausmauspräparat „Delicia“, Hersteller Ernst Freyberg, Chemische Fabrik Delicia in Delitzsch. Die auf der Blechdose befindliche Gebrauchsanweisung lautet: „Hausmauspräparat ist gebrauchsfertig und wird trocken in kleinen Häufchen ausgestreut. Speck- oder Wurststückchen können damit auch bestreut werden. Delicia ist für Mensch und Haustier giftig. Hände gut waschen! Vorsichtig auslegen und aufbewahren! Reste verbrennen!“ Darunter befand sich ein Totenkopf und die Worte „Vorsicht, Gift“.

Der Inhalt der Blechdose, etwa 50 g, bestand aus roten Körnern und hatte keinen besonderen Geruch.

25,9% des Inhaltes bestanden aus einer roten Masse, mit der Getreidekörner überzogen waren. Die rote Masse bestand zu etwa 40% aus Bariumsulfat, weiter wurden nachgewiesen ein Magnesiumsilikat (vermutlich Talkum), Zinkphosphid und ein roter Teerfarbstoff.

10 g des Originalpräparates entwickelten mit verdünnter Salzsäure 62,5 mg, das sind ungefähr 41 ccm, Phosphorwasserstoff und gleichzeitig gingen 135 mg Zink und 6,3 mg Magnesium in Lösung. Letzteres dürfte aus dem teilweise zersetzten Magnesiumsilikat stammen, während das Zink aus dem zersetzten Zinkphosphid stammt. Das Atomverhältnis von Phosphor zu Zink wurde zu rund 1:1, genauer zu 1,85:2,02 gefunden. Selbstentzündung wurde bei der Behandlung des Präparates mit Wasser bzw. verdünnter Salzsäure in der Kälte und in der Wärme nicht beobachtet.

Zusammenfassung.

Nach einem Überblick über die Wirkung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes auf den Menschen wird über ein Phosphorzink enthaltendes Mäusevertilgungsmittel berichtet, das zu einem Mord- bzw. Selbstmordversuch durch Einbringen in einen Kochtopf benutzt werden sollte, das aber wegen des auffallenden Geruches des beim Erwärmen sich entwickelnden Phosphorwasserstoffes nicht eingenommen wurde.

Literaturverzeichnis.

Bahr u. Lehnkering, Vjschr. gerichtl. Med. **32**, 129 (1906); dort weitere Literatur. — van Bever, Arch. internat. Med. leg. **1910**, 4. — Dittrichs Handbuch der ärztlichen Sachverständigentätigkeit **7** I, 141. — Flury u. Zernik. Schädliche Gase. Berlin 1931; dort weitere neue Literatur. — Jokote, Arch. f. Hyg. **49**, 275 (1904). — Kobert, R., Lehrbuch der Intoxikationen. Stuttgart 1906. — Lewin, Gifte und Vergiftungen. Berlin 1929. — Meissner, R., Z. exper. Med. **142**, 267—274 (1924); Ref. V. W. Stoss, Z. gerichtl. Med. **5**, 334. — Rambousek, Gewerbliche Vergiftungen. Leipzig 1911. — Schatz, W., Arch. Kriminol. **89**, 52. — Straub, W., Sammlung von Vergiftungsfällen von Fühner. I, 115.