

(Aus dem Universitätsinstitut für Gerichtliche Medizin und naturwissenschaftliche Kriminalistik, Breslau. — Direktor: Professor Dr. G. Buhtz.)

## Über den Einfluß der Fäulnis auf den spektrographischen Absorptionsnachweis von Alkaloiden in Leichenteilen<sup>1</sup>.

Von  
Dr. Fritz Struck.

Mit 16 Textabbildungen.

### I. Einleitung.

#### a) Fragestellung.

Bei dem Nachweis von Alkaloiden in Leichenteilen kann die Absorptionsspektrographie oft wichtige Hinweise auf das Vorhandensein von Alkaloiden, insbesondere auf das speziell vorhandene Alkaloid liefern. *H. Fischer* hat in seiner Arbeit „Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin“ auf diese Methode zur Identifizierung reiner Gifte bereits hingewiesen. *Scheller* zeigte in Modellversuchen, daß es möglich ist, aus Organteilen ausgemittelte Alkalioide einwandfrei auf absorptionsspektrographischem Wege zu identifizieren. Bei seinen Versuchen verwandte er frisches Material, d. h. eine bestimmte Menge frischer Organteile wurde mit einer bekannten Menge eines der wichtigsten Alkaloidsalze vermengezt; gleich darauf begann er den chemischen Trennungsgang und führte dann mit dem ausgemittelten Rückstand die Absorptionsanalyse durch. Dabei zeigte sich, daß die Absorptionserscheinungen der extrahierten Alkalioide sich wenig von denen reiner Alkalioide unterschieden. Die Identifikation und quantitative Auswertung der Absorptionskurven führten zu einwandfreien Ergebnissen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll nun sein, den Einfluß der Fäulnis und der dabei entstehenden Produkte (Ptomaine usw.) auf die Nachweismöglichkeit der Alkalioide zu untersuchen; ferner soll die Widerstandsfähigkeit einzelner Gifte dieser Gruppe der Fäulnis gegenüber geprüft werden.

#### b) Beschränkung auf Modellversuche.

Da es sich bei den Versuchen über den Einfluß der Fäulnis auf den spektrographischen Absorptionsnachweis zunächst um grundsätzliche Untersuchungen handelt, wurde auf organspezifische Unterscheidungen

<sup>1</sup> D 2.

beim Ansetzen der Versuchsreihen verzichtet. Es wurde vielmehr ein Gemisch vieler Organe als Grundsubstanz für die Versuche verwendet. Dabei sollte festgestellt werden, ob die Fäulnisstoffe etwa selbst oder in Verbindung mit einem der zu den Versuchen herangezogenen Gifte eine besonders hohe und charakteristische Absorption aufweisen, so daß die Sicherstellung des Untersuchungsergebnisses in Frage gestellt wird. Es wäre nämlich denkbar, daß die Eiweißkörper und ihre Zersetzungspprodukte — ohne hier näher auf ihre chemische Beschaffenheit einzugehen — stark stören und die Absorptionserscheinungen der Alkaloide überdecken könnten.

## II. Physikalische Grundlagen der Absorptionsspektrographie.

### a) Typische Farbkurven.

Um die Farbe und Farbtiefe einer Lösung objektiv darstellen zu können, bedient man sich im sichtbaren Gebiet stufenphotometrischer und im Ultravioletten absorptionsspektrographischer Methoden. Zu dem Zweck durchstrahlt man eine Farbstofflösung von bestimmter Konzentration und von bestimmter Schichtdicke mit kontinuierlichem Licht, blendet durch geeignete Farbfilter ein möglichst enges Frequenzband heraus und mißt für diesen herausgeblendeten Teil das Verhältnis von durchgelassener zur eingestrahlten Lichtintensität. Durch dieses Verhältnis wird ausgedrückt, daß bei einer bestimmten Wellenlänge bzw. bei einem engen Bereich  $\lambda_0 \pm A\lambda$  die Absorption der betreffenden Lösung bei einer Schichtdicke von  $d$  cm den Wert  $A$  (Absorption) hat.

Um die Eigenabsorption des Lösungsmittels auszuschalten und nur die Absorption des gelösten Stoffes zu erhalten, werden 2 Lichtbündel gleicher Intensität durch 2 Cuvetten gleicher Länge geschickt; die eine Cuvette enthält das reine Lösungsmittel, die andere die Lösung (also Lösungsmittel + gelösten Stoff). Dadurch wird die Eigenabsorption des Lösungsmittels kompensiert und man erhält nur die Absorption des gelösten Stoffes. Die auf jede der beiden Cuvetten auftreffende Lichtintensität soll mit  $I_{00}$  bezeichnet werden. Die Intensität des Lichts, das die mit dem Lösungsmittel gefüllte Cuvette verläßt, werde mit  $I_0$  bezeichnet.  $I_{00}$  vermindert sich nämlich durch die Absorption des Lösungsmittels und durch Reflexverluste an den abschließenden Gefäßwänden. In der anderen, mit der Lösung gefüllten Cuvette wird außerdem durch die Absorption des gelösten Stoffes noch ein Teil von  $I_0$ , bezeichnet mit Prozентen von  $I_0$ , absorbiert. Die durchgelassene Intensität werde mit  $D$  bezeichnet ( $D$  = Durchlässigkeit). Den Prozentsatz von  $I_0$ , der von dem gelösten Stoff absorbiert wird, nennt man seine Absorption. Die Absorption  $A$  wird daher entweder in Prozenten von  $I_0$  ausgedrückt oder durch Angabe eines Dezimalbruches  $x$ , welcher besagen soll, daß das  $x$ -fache der Lichtintensität  $I_0$  vom gelösten Stoff absorbiert wird. Es ist dabei zu bemerken, daß sich die Angabe der Absorption zunächst immer nur auf monochromatisches Licht bezieht, da die Absorption eine Funktion der Wellenlänge ist.  $A_1 = 40\%$  oder  $A_1 = 0,40$  bedeutet also, daß von einem Licht der Wellenlänge  $\lambda_1$  bei einer Schichtdicke  $d_1$  40% von dem gelösten Stoff absorbiert werden. Die Durchlässigkeit für die Wellenlänge  $\lambda_1$  beträgt also  $D_1 = 60\%$  oder  $D = 0,6$ . Es gilt also die Beziehung:  $D + A = I_0$ ;  $D\% + A\% = 100\%$ , bzw. in Dezimalbruchschreibweise  $D + A = 1$ . Bei der Messung der Absorptionseigenschaften einer Lösung mit dem Stufenphotometer im sichtbaren Gebiet wird wie folgt verfahren: Man stellt mit engen,

aufeinander folgenden Spektralbereichen derartige Absorptionsmessungen an und erhält die Absorption, bzw. die Durchlässigkeit der Lösung als Funktion der Wellenlänge.

*b) Darstellung der Absorptionserscheinungen im U.V.*

Um die Absorption im U.V. zu bestimmen, geht man etwas anders vor.

Der Intensitätsverlauf in einer absorbierenden, von Licht durchstrahlten Flüssigkeitsschicht ist durch die Definitionsgleichung

$$I = I_0 \cdot 10^{-kd} \quad (1)$$

beschrieben. Dabei bedeuten:

$I_0$  die eingestrahlte Lichtintensität,

$I$  die austretende Lichtintensität,

$d$  die Schichtdicke in Zentimeter und

$k$  den Extinktionskoeffizienten.

Die Gleichung (1) ist die Definitionsgleichung für den Extinktionskoeffizienten  $k$ . Aus der obigen Gleichung erhält man durch einfache Umformung:

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= 10^{-kd} \\ \log \frac{I_0}{I} &= k d \\ k &= \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I}. \end{aligned} \quad (2)$$

Durch die Wahl einer bestimmten Schichtdicke  $d$  und durch die Wahl eines festen Verhältnisses  $\frac{I_0}{I}$  mittels einer geeigneten Vorrichtung wird ein bestimmter  $k$ -Wert vorgegeben. Die Gleichung  $k = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$  ist dann für eine oder mehrere bestimmte Wellenlängen erfüllt. Schreibt man nun durch Veränderung der Versuchsbedingungen einen anderen  $k$ -Wert vor, so erhält man wieder andere Wellenlängen, für die die neue Gleichung erfüllt ist. Somit lässt sich die Abhängigkeit des  $k$ -Wertes von der Wellenlänge graphisch darstellen. Die sich ergebende Kurve heißt die Extinktionskurve der betreffenden Lösung.

Zwischen den Extinktionskoeffizienten  $k_1$  und  $k_2$  zweier Lösungen des gleichen Stoffes mit den Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  besteht nach dem Beerschen Gesetz die Beziehung:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (3)$$

Die Extinktionskoeffizienten zweier Lösungen des gleichen Stoffes verhalten sich also wie die zugehörigen Konzentrationen. Hat man bei einer Lösung mit bekannter Konzentration  $c_b$  den Extinktionskoeffizienten  $k_b$  bestimmt, so kann man bei einer Lösung des gleichen Stoffes unbekannter Konzentration durch Ermittlung des Extinktionskoeffizienten  $k_u$  die unbekannte Konzentration  $c_u$  berechnen, denn es ist:

$$\frac{c_u}{c_b} = \frac{k_u}{k_b} \quad \text{und somit} \quad c_u = \frac{k_u}{k_b} \cdot c_b.$$

Das Beersche Gesetz ist nur dann streng erfüllt, wenn es sich um die Lösungen des gleichen Stoffs handelt.

Mit der Einführung des *Bunsenschen* molaren Extinktionskoeffizienten  $\bar{k}$  durch die Definitionsgleichung

$$\bar{k} = \frac{k}{c_{\text{mol/ltr}}} \quad (4)$$

geht die Gleichung

$$I = I_0 \cdot 10^{-\bar{k} \cdot d} \quad (1)$$

über in

$$I = I_0 \cdot 10^{-\bar{k} \cdot c_{\text{mol/ltr}} \cdot d}. \quad (5)$$

Durch einfache Umformung ergibt sich daraus:

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{I} &= 10^{\bar{k} \cdot c \cdot d} \\ \log \frac{I_0}{I} &= \bar{k} \cdot c \cdot d \\ \bar{k} &= \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I} \\ \log \bar{k} &= \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I}. \end{aligned} \quad (6)$$

Damit ist bei bekannter Konzentration in Mol pro Liter die Kurvendarstellung des  $\log \bar{k}$

möglich.

Gegeben sei eine Lösung  $L_b$  bekannter Konzentration  $c_b$  (in Mol pro Liter), ferner sei eine Lösung  $L_u$  mit der unbekannten Konzentration  $c_u$  vorgelegt. Durch Bestimmung von  $k_b$  und  $k_u$  soll die unbekannte Konzentration  $c_u$  berechnet werden.

$$c_u = c_b \cdot \frac{k_u}{k_b}.$$

Nun bestimmt man auf absorptionsspektrographischem Wege  $\log k_b$  und  $\log k_u$  für eine bestimmte Wellenlänge, z. B. für ein Maximum der  $\log k$ -Kurve. Aus den Kurvendarstellungen von

$$\log k_b = f_1(\lambda)$$

und

$$\log k_u = f_2(\lambda)$$

ergibt sich

$$\log k_b - \log k_u = \log \frac{k_b}{k_u}.$$

Bezeichnet man nun  $\log \frac{k_b}{k_u}$  mit  $\log x$ , so ergibt sich damit die unbekannte Konzentration zu

$$c_u = c_b \cdot \frac{1}{x}. \quad (7)$$

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurde zum Vergleich (Lösung  $L_b$ ) jedesmal die  $1/1000$  molare Lösung des betreffenden Alkaloids verwendet. Auf die Herstellung dieser Lösungen wird in einem späteren Abschnitt noch genauer eingegangen.

### c) Die spektrographische Technik und Angaben über die verwendete Apparatur.

Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\log k = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I}, \quad (8)$$

wobei  $k$  nicht den molaren *Bunsenschen* Extinktionskoeffizienten bedeutet, geht man zur Ermittlung des  $\log k$ -Wertes so vor, daß man neben jede Absorptionsaufnahme eine Aufnahme der Lichtquelle, jedoch unter Verringerung ihrer Intensität um einen genau meßbaren Wert bringt. Die Stellen, an denen das Absorptionsspektrum und das Vergleichsspektrum gleiche Helligkeit haben, sind dadurch ausgezeichnet, daß die Durchlässigkeit der Lösung z. B. gleich 10%, ihre Absorption 90% beträgt. Zur Bestimmung von  $\log k$  interessiert also nur das Intensitätsverhältnis  $I_0 : I$ , nicht die absoluten Intensitäten.

Da die für die Alkaloide typischen Absorptionserscheinungen im U.V. zwischen 4000 AE und 2000 AE liegen, wurde zu deren Darstellung ein Quarzspektrograph verwendet (Q 24 der Firma Carl Zeiss, Jena). Als Lichtquelle diente eine Wolfram-funkenstrecke, die bei Absorptionsaufnahmen im U.V. wegen der großen Dichte der Spektrallinien im Gebiet zwischen 4000 AE und 2000 AE verwendet wird. Die Elektroden bestehen aus Wolframstiften mit einem Durchmesser von 3 mm und stehen in einem Abstand von etwa 3 mm. Ein Transformator nach *Feusner* lieferte die erforderliche Spannung. Dabei geht ein Wechselstrom von etwa 50 Perioden und 220 Volt bei einer Stromstärke von 2,5—3 Amp. über die primäre Seite des Transformators und wird auf etwa 10000 Volt herauftransformiert.

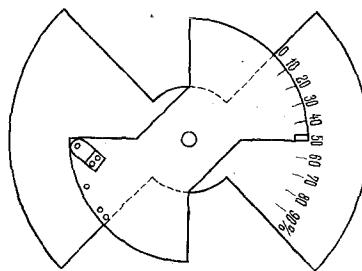


Abb. 1. Darstellung des Doppelsektors nach *Gude*. (Aus *Löwe*: Optische Messungen.)

Nachdem das Strahlenbündel in 2 Teile mit bekanntem Intensitätsverhältnis geteilt ist, folgt der *Hüfner*-Kondensor:

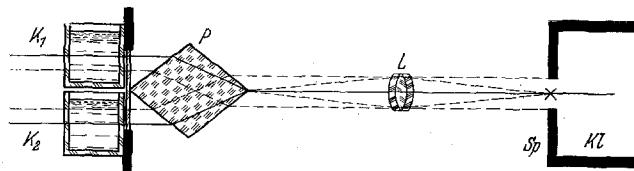


Abb. 2. Schema des Strahlenganges im *Hüfner*-Kondensor.  $K_1$  und  $K_2$  = Cuvetten;  $P$  = Prisma;  $L$  = Linse;  $Sp$  = Spalt,  $Kl$  = Kollimator.

Der Funkenstrecke ist eine Kapazität von 6000 cm parallel geschaltet, wodurch der Funke stark kondensiert wird. Dadurch wird die zur Absorptionsaufnahme erforderliche Helligkeit der Lichtquelle erzielt. Die Funkenstrecke steht im Brennpunkt einer Quarzlinse mit der Brennweite  $f = 200$  mm. Die Linse wirkt als Kondensor und erzeugt das zur Durchleuchtung der Cuvetten erforderliche parallele Strahlenbündel. Dann folgt in der optischen Anordnung der rotierende Doppelsektor nach *Gude*. Die Blende hat 2 Ausschnitte, einen großen festen mit zweimal  $90^\circ$ , z. B. für den oberen Strahlenweg und einen kleineren von  $0—90^\circ$  verstellbaren für den unteren Strahlenweg. Das Schwächungsver-

hältnis  $\alpha : 90^\circ$  kann jeden gewünschten Wert durch Verstellung des kleineren Ausschnitts erhalten. Der Sektor wird durch einen kleinen Elektromotor angetrieben und macht während der Aufnahmen etwa 2 Umdrehungen pro Sekunde.

Der *Hüfner*-Kondensor bewirkt eine Teilung des Strahlenganges und sorgt dafür, daß 2 verschiedene Lichtbüschel so auf den Spektrographenspalt fallen, daß sie durch eine feine Linie getrennt sind. Auf der Platte des Spektrographen erscheinen dann 2 eng aneinander liegende Spektren. Entfernt man den Doppelsektor aus dem Strahlengang, so muß die Stirnfläche des *Hüfner*-Kondensors so beleuchtet sein, daß die Spektrallinien in beiden Spektren die gleiche Schwärzung haben. Hierauf ist vor Beginn der Absorptionsaufnahmen besonders zu achten.

Um die zu untersuchende Lösung in den Strahlengang zu bringen, bedient man sich der Cuvetten nach *Scheibe*. Diese sind zur praktischen Auswertung in ihren Längen logarithmisch abgestuft und zwar derart, daß der Logarithmus ihrer Längen immer um 0,1 abnimmt, z. B.

$$\begin{aligned}d_1 &= 10,0 \text{ cm}, \log d_1 = 1,0, \\d_2 &= 7,94 \text{ , , } \log d_2 = 0,9, \\d_3 &= 6,31 \text{ , , } \log d_3 = 0,8.\end{aligned}$$

Sie bestehen aus starkwandigen Glasröhren, auf die Quarzdeckgläser aufgesetzt werden können. Die Verwendung dieser Cuvetten ist derjenigen von gekitteten Cuvetten und von *Baly*-Absorptionsgefäß mit kontinuierlich veränderlicher Schichtdicke vorzuziehen, da keine Lösung von Kitt stören kann und die Gefäße ätherdicht sind. Das Arbeiten mit den *Scheibe*-Cuvetten ist nur umständlicher und zeitraubender, da für jede Aufnahme zwei Cuvetten neu gefüllt, zusammengesetzt und gereinigt werden müssen. Bei den Aufnahmen muß der Spektrograph so justiert sein, daß über das ganze Wellenlängengebiet von 4000 AE bis 2000 AE eine mittlere Schärfe der Spektrallinien erzielt wird.

Bei allen Aufnahmen wurde der Spalt 0,030 mm breit gehalten, dabei erscheinen die Spektrallinien bei der späteren Photometrierung genügend flächenhaft.

Die Plattenverschiebung am Spektrographen ist so eingerichtet, daß man 15 verschiedene Doppelspektren auf eine Platte untereinander aufnehmen kann. Bei den Absorptionsaufnahmen dieser Arbeit wurden die Wellenlängenskala und die Kontrollaufnahme zur Feststellung der gleichen Intensität beider Spektren ohne Sektor und Cuvetten auf eine Plattenstellung photographiert, es konnten also noch 14 Absorptionsaufnahmen auf der Platte untergebracht werden.

Für alle Aufnahmen fanden *Perutz*-Silbereosinplatten, 17/10 Din, Format 6 · 24 cm, Verwendung; zur besseren Erfassung der Absorption unterhalb 2300 AE wurden die Platten an dem Ende, das im U.V. liegt, mit Vaseline sensibilisiert, wodurch das durch das U.V. angeregte Fluoreszenzlicht auf die Platte wirkt und so die Schwärzung der Spektrallinien verstärkt. Vor dem Entwickeln muß das Öl vorsichtig mit einem in Alkohol getränkten Wattebausch entfernt werden.

Die Platten wurden im gewöhnlichen Methol-Hydrochinonentwickler gut ausentwickelt und wie jede andere Platte fixiert, gewässert und möglichst staubfrei getrocknet.

Beim Auswerten der Aufnahmen kommt es nun darauf an, in jedem der Doppelspektren die Stellen, nach Wellenlängeneinheiten in AE bezeichnet, aufzufinden, an denen die Spektrallinien des oberen und des unteren Spektrums gleich stark geschwärzt sind. Bei Übersichtsaufnahmen geschah die Auswertung mit einer 10fachen Lupe, bei Hauptaufnahmen mit dem Spektrenprojektor bei 20facher Vergrößerung oder in Zweifelsfällen mit dem Spektralliniensphotometer von Zeiss. Ebenso wurde die Kontrollaufnahme ohne Sektor auf gleiche Helligkeit einander entsprechender Spektrallinien geprüft. Die Stellen gleicher Schwär-

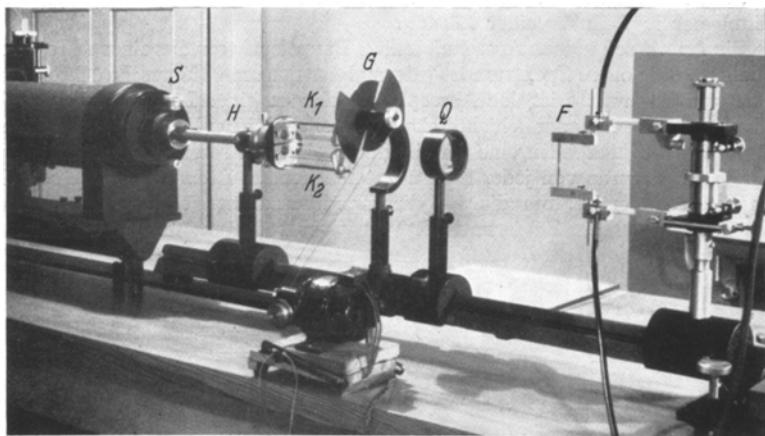


Abb. 3. Die Apparatur.  $F$  = Funkenstrecke zwischen Wolframelektroden;  $Q$  = Quarzkondensator;  $f = 200$  mm;  $G$  = Doppelsektor nach Gude;  $K_1$  und  $K_2$  = Scheibe-Cuvetten mit Haltvorrichtung.  $H$  = Hüfner-Kondensor;  $S$  = Spektrographenspalt mit Spaltblende.

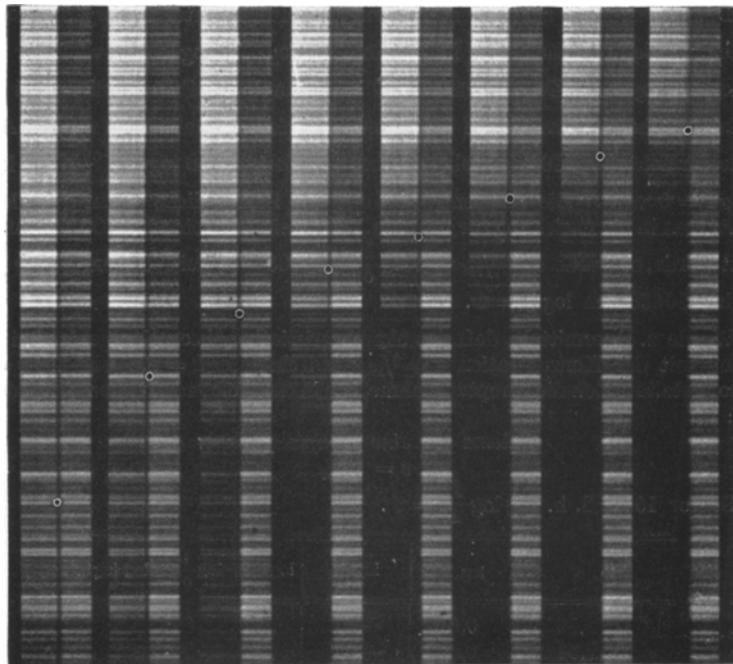


Abb. 4. Ausschnitt aus einer Absorptionsaufnahme mit 8 Doppelspektren. Die Stellen gleicher Helligkeit sind mit einem weißen Kreis bezeichnet.

zung, mit AE bezeichnet, dienen dann mit den zugehörigen  $\log k$ -Werten zur Aufstellung der  $\log k$ -Kurve einer Lösung.

Die Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt mit 8 Doppelspektren aus einer Absorptionsaufnahme. Das obere Spektrum ist jedesmal das der um 90% geschwächten Lichtquelle und das untere ist das Absorptionsspektrum einer Lösung mit (von oben nach unten) abnehmender Schichtdicke. Die Stellen gleicher Helligkeit einander entsprechender Spektrallinien sind jeweils durch einen weißen Kreis gekennzeichnet.

Zunächst wurde von jeder der zu untersuchenden Lösungen eine Übersichtsaufnahme angefertigt, um die für die Hauptaufnahmen erforderliche Konzentration und Schichtdicke zu ermitteln. Wurde ein Rückstand mit 100 ccm Lösungsmittel aufgenommen, so wurde die Konzentration mit  $c = 1/100$  bezeichnet, bei 1000 ccm mit  $c = 1/1000$  usw.

*Schema der Übersichtsaufnahme.*

	$c_1 = 1/100$	$c_2 = 1/1000$	$c_3 = 1/10000$
$d$	10,00 cm	10,00 cm	10,00 cm
$d$	1,00 cm	1,00 cm	1,00 cm
$d$	0,10 cm	0,10 cm	0,10 cm

Bei der Hauptaufnahme wurde fast jedesmal mit der längsten Cuvette von 10,00 cm Schichtdicke begonnen; die folgenden Absorptionsaufnahmen wurden dann so ausgeführt, daß der Logarithmus der Schichtdicke jeweils um 0,1 abnahm, also in der Reihenfolge:  $\log d = 1,0; 0,9; 0,8$  usw.,  $-0,8; -0,9; -1,0$ .

Damit gestaltete sich die Auswertung für Reihenuntersuchungen besonders einfach. Durch die Gleichung  $\log k = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I}$  wird der Wert für  $\log k$  festgelegt. Das Verhältnis  $\frac{I_0}{I}$  wird durch die Sektorstellung bei einer Aufnahmereihe ein für allemal bestimmt. Bei den Aufnahmen für diese Arbeit wurde der Sektor auf 10% gestellt; das hat den Vorteil, daß  $\log \log \frac{I_0}{I} = \log \log \frac{10}{1} = \log 1 = 0$  wird. Die Konzentration und die Schichtdicke gehen als additive Konstanten in die Gleichung für  $\log k$  ein. Wenn ein Rückstand in 100 ccm Alkohol gelöst wurde, so wurde  $c = 1/100$  und  $\log \frac{1}{c} = \log 100 = 2$ ; bei 1000 ccm ist  $\log \frac{1}{c} = 3$  und bei 10000 ccm  $\log \frac{1}{c} = 4$ .

Wurde z. B. ermittelt, daß das charakteristische Absorptionsgebiet bei einer Lösung mit der Konzentration  $c = 1/1000$  zwischen  $\log k = 2,5$  und  $\log k = 3,5$  lag, so gestaltete sich die Hauptaufnahme, wie in dem folgenden Schema angedeutet wird:

*Schema für eine Hauptaufnahme.*

$$c = 1/1000$$

Sektor 10%, d. h.  $\log \log \frac{I_0}{I} = 0$ .

	$d$	$\log d$	$\log \frac{1}{d}$	$\log \frac{1}{d} + \log \frac{1}{c} + \log \log \frac{I_0}{I}$
$d$	3,16	0,5	-0,5	2,5
$d$	2,51	0,4	-0,4	2,6
$d$	usw.	usw.	usw.	usw.
$d$	0,398	-0,4	+0,4	3,4
$d$	0,317	-0,5	+0,5	3,5

Als Beispiel für eine Alkaloid-Absorptionsaufnahme soll in der Abb. 5 das charakteristische Absorptionsgebiet des Strychnins gezeigt werden. Die Abbildung stellt einen Ausschnitt aus der Platte vom Format  $6 \times 24$  cm im Positiv dar.

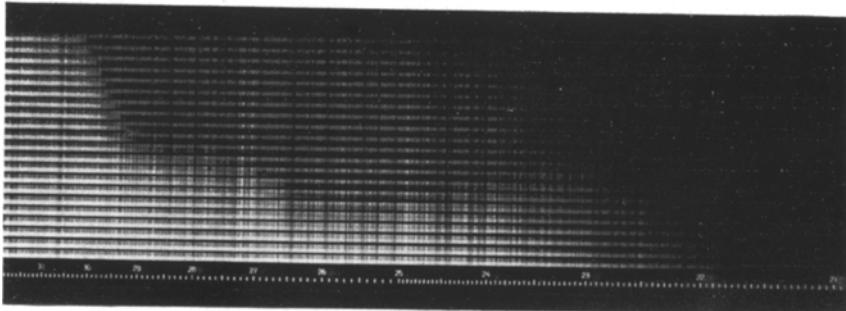


Abb. 5. Absorptionsaufnahme des Strychnins.

#### d) Fehlerbesprechung.

Um entscheiden zu können, wie groß die Fehler bei der Bestimmung der Extinktionskurve sein können, ist es nötig, alle Fehlerquellen zu besprechen. Bei einer Spaltbreite von 0,030 mm betrug die Belichtungszeit 4 Minuten. Eine nicht allzu grobe Unter- oder Überschreitung dieser Zeit spielt bei der Auswertung keine Rolle, da das Vergleichsspektrum und das Absorptionsspektrum beide im gleichen Maße kürzer bzw. länger belichtet werden. Für die Richtigkeit der Aufnahmen ist dagegen wesentlich, daß die Spektrallinien dann gleich geschwärzt sind, wenn weder die Cuvetten noch der rotierende Sektor in den Strahlengang gebracht werden.

Durch eine Fehleinstellung des rotierenden Sektors um  $\pm 1^\circ$ , die nicht schwer zu beseitigen ist, ändert sich das Öffnungsverhältnis des Sektors aus  $D = \frac{18}{180}$  in  $D = \frac{20}{180}$ , d. h. aus  $D = \frac{1}{10}$  wird  $D = \frac{1}{9}$ . Dabei ergibt sich für  $\log \log \frac{I_0}{I} = \log 0,955 = -0,02$  anstatt 0,00. Bei der Darstellung von  $\log k$  auf Millimeterpapier, bei der jedes Zehntel von  $\log k$  10 mm einnimmt, würde ein Kurvenpunkt um 0,2 mm verschoben sein. Das ist ein Wert, der unter der Grenze der Zeichengenauigkeit liegt. Durch die Verwendung gleichlanger Cuvetten wird die Eigenabsorption des Lösungsmittels einwandfrei ausgeschaltet. In diesem Punkte arbeitet das Verfahren also fehlerfrei. Nachdem die Fehlermöglichkeiten besprochen sind, die bei der Bestimmung von  $\log k$  auftreten können, soll die Genauigkeit bei der Ermittlung des zugehörigen  $\lambda$ -Wertes betrachtet werden.

Eine große Fehlerquelle scheint zunächst in der subjektiven Bestimmung der Stellen gleicher Schwärzung in den Doppelspektren zu liegen.

Ferner scheint die Ermittlung der Wellenlänge mittels der nicht vollkommen justierbaren Wellenlängenskala zu Fehlern zu führen. Berücksichtigt man jedoch, daß man durch Justieraufnahmen, z. B. mit dem Eisenfunken, genau prüfen kann, wie groß im lang- und kurzweligen U.V. der durchschnittliche Fehler bei der Ablesung der Wellenlänge ist, so kann man im Gebiet von 4000 AE bis 3000 AE mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  AE und im Gebiet von 3000 AE bis 2000 AE mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  AE die Wellenlänge einer Spektrallinie bestimmen. Bei einiger Übung ist es im Meßmikroskop oder im Spektrenprojektor möglich, die Stellen gleicher Helligkeit auf eine Spektrallinie festzulegen; nur in wenigen Zweifelsfällen wurde zur Feststellung der gleichen Schwärzung mit dem Zeisschen Spektrallinienphotometer gearbeitet. Trägt man für die graphische Darstellung der Absorptionserscheinung die Wellenlänge auf der waagerechten Achse so auf, daß 10 mm 100 AE entsprechen, dann stellt 1 mm den Bereich von 10 AE dar und der Fehler, der bei der Wellenlängenbestimmung der Stellen gleicher Schwärzung entstehen kann, ist wesentlich kleiner als 1 mm. Die größte Fehlerquelle liegt in der Bestimmung eines Maximums bzw. eines Minimums der  $\log k$ -Kurve. Sind in einem Doppelspektrum noch deutlich zwei verschiedene Stellen mit gleicher Schwärzung der Spektrallinien zu erkennen und ist in dem darauffolgenden Spektrum keine Stelle gleicher Schwärzung zu finden, so liegt das Maximum bzw. Minimum zwischen den beiden durch die Versuchsbedingungen vorgegebenen  $\log k$ -Werten. Der Extremwert liegt bei der Wellenlänge, bei der der Schwärzungsunterschied im Doppelspektrum am geringsten ist. So ist die Lage des Extremwertes bezüglich der Wellenlänge noch ziemlich genau zu bestimmen; der  $\log k$ -Wert ist aber nicht so zu ermitteln, man muß ihn vielmehr zwischen zwei Zehnteln schätzen, je nachdem, ob im folgenden Doppelspektrum ein großer oder kleiner Schwärzungsunterschied der Spektrallinien an der fraglichen Stelle herrscht. Für die Identifizierung von Alkaloiden bedeutet das keinen Nachteil und die Verwendung der logarithmisch abgestuften Scheibe-Cuvetten ist anderen Absorptionsgefäßern vorzuziehen.

### III. Chemisch-toxikologische Aufarbeitung des Untersuchungsmaterials.

Im folgenden soll eine kurze Darstellung des Analysenganges bis zur Gewinnung des für die Absorptionsanalyse verwendeten Rückstandes gegeben werden:

Es wurde nach den Vorschriften von *Stass-Otto* gearbeitet. Dabei wird das Untersuchungsmaterial mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit der etwa 3fachen Menge 96 proz. Alkohols verrührt. Dieser Brei wird etwa 3 Stunden unter häufigem Umrühren

auf dem Wasserbade bei etwa 60° erwärmt. Der Brei wird dann durch ein Tuch filtriert, um zunächst die groben Verunreinigungen zurückzuhalten. Der feste Rückstand wird nochmals in der gleichen Weise behandelt, die Filtrate werden vereinigt und durch ein Filter filtriert. Dann befreit man den alkoholischen Extrakt vom Alkohol durch Erwärmung. Der saure wässrige Rückstand enthält einen in Wasser gelösten und einen in Wasser unlöslichen Anteil. Der in saurem Wasser unlösliche Teil kann die Alkalioide nicht enthalten. Nach nochmaliger Filtration wird die wässrige Lösung zum Sirup eingedunstet; dieser Sirup wird nun solange mit absolutem Alkohol versetzt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Danach wird abermals filtriert, das Filtrat eingedunstet und mit destilliertem Wasser aufgenommen. Nun wird wieder filtriert, eingedunstet und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Man wiederholt diesen Vorgang so oft, bis das saure wässrige Filtrat völlig klar ist. Die letzte saure wässrige Lösung, die die Alkalioide enthält, wird nun mit Äther ausgeschüttelt; dabei geht ein Teil der Verunreinigungen in den Äther, während die Alkalioide fast quantitativ in der sauren Lösung bleiben. Diese Ätherausschüttlung aus saurer Lösung wird etwa 5 mal wiederholt. Dann macht man die saure Lösung, die im wesentlichen die Alkalioide enthält, natronalkalisch und schüttelt sie mit Chloroform etwa 10 mal aus. (Für Morphin muß die Lösung sodiumbicarbonatalkalisch sein). Dabei gehen die Alkalioide und einige Verunreinigungen in das Chloroform über. Nach vorsichtigem Eindunsten kann der Rückstand durch Aufnehmen mit natronalkalischem Wasser und Ausschütteln mit Chloroform noch einmal gereinigt werden. Nach Verdampfen des Chloroforms bildet dieser Rückstand die Grundsubstanz für die Absorptionsanalyse. Nur bei der Ausschüttung der Alkalioide aus frischen Leichenteilen war dieser Rückstand farblos; je länger das Untersuchungsmaterial der Fäulnis ausgesetzt war, desto stärker war der Rückstand der Chloroformausschüttung gefärbt. Die Farbtiefe stieg von schwachgelb bis dunkelbraun an.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun folgende Fragen erörtert werden:

Wie weit kann der Rückstand den spektrographischen Absorptionsnachweis der Alkalioide stören?

Wie wirken sich die Verunreinigungen auf die Gestalt der Absorptionskurven aus?

Ist die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der Alkalioide in Frage gestellt?

Wie lange bleiben einzelne Alkalioide trotz starker Fäulnis absorptionsspektrographisch nachweisbar?

#### IV. Untersuchung gefaulter alkaloidhaltiger Leichenteile.

##### a) Das Untersuchungsmaterial und die Anordnung der Versuchsreihen.

Für die Modellversuche wurden die Alkaloide

1. Veratrin, 2. Cocain, 3. Chinin, 4. Morphin, 5. Strychnin gewählt, da sie einerseits verschiedenen chemischen Gruppen angehören und andererseits für die gerichtsärztliche Praxis von Bedeutung sind.

Als Untersuchungsmaterial diente ein Gemisch von Herz, Niere, Magen, Leber und Darm vom Kalb und Schwein. Nachdem das Material fein zerkleinert war, wurden je 200 g in Gläser gefüllt und jeweils eine bestimmte Alkaloidmenge, in Wasser bzw. Alkohol gelöst, dem Organbrei zugesetzt. Die Alkaloidlösung wurde sorgfältig mit dem Organbrei verrührt und unter Luftzutritt der Fäulnis ausgesetzt.

	Veratrin	Cocain	Chinin	Morphin	Strychnin
Menge:	500 mg rein	400 mg rein	400 mg rein	400 mg rein	400 mg rein
Tage:	8	8	8	—	—
	14	14	14	—	54
	35	35	35	80	76
	80	201	201	—	—
	201	—	—	242	242

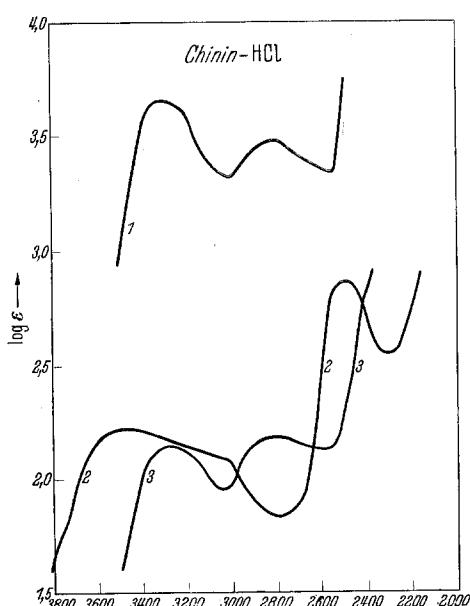


Abb. 6. Extinktionskurven. 1 = des reinen Chinin-HCl; 2 = einer salzauren Chininlösung und 3 = derselben Lösung nach sorgfältiger Neutralisation.

Die vorstehende Übersicht soll einen Überblick über die jeweils verwendete Alkaloidmenge geben und auf die Dauer der Fäulnis bis zum Beginn der chemischen Trennung bei den einzelnen Versuchsreihen hinweisen.

Die angegebenen Gewichte der Alkaloide beziehen sich auf:

1. Veratrin officinale.
2. Cocain hydrochlor.
3. Chinin hydrochlor.
4. Morphin hydrochlor.
5. Strychnin nitric.

Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften gelangen jedoch in jedem Falle die Alkaloidbasen, da die Chloroformaus schüttlung aus alkalischer Lösung vor sich geht. Es hat sich, wie Scheller gezeigt hat, als günstig erwiesen, stets die Alkaloidbasen

absorptionsspektrographisch zu untersuchen, da ihre Absorptionseigenschaften etwas schärfer sind und eine Verwechslungsmöglichkeit der Alkaloide untereinander vermieden wird. Als Beispiel für die Verschiedenartigkeit der Absorptionskurven bei sauren Alkaloidsalzen, bei neutralen Alkaloidlösungen und bei Alkaloidbasen soll das Verhalten des Chinins an Hand der graphischen Darstellung gezeigt werden. Dabei sind die Extinktionskurven

1. des reinen Chinin-HCl,
2. einer salzauren Chininlösung und
3. derselben Lösung nach sorgfältiger Neutralisation dargestellt (nach Scheller).

*b) Chemische Vorbereitung der Extrakte und Herstellung  
der Vergleichslösung.*

Die Trennungsgänge für die einzelnen Alkaloide wurden nach der Vorschrift des Stass-Otto-Verfahrens durchgeführt. Das Morphin wurde nicht aus natronalkalischer, sondern aus natriumbicarbonatalkalischer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Je länger das Untersuchungsmaterial der Fäulnis ausgesetzt war, desto schleimiger war der Organbrei und desto länger dauerte das Filtrieren der alkoholischen Aufschwemmung. Bei den letzten Trennungen, die nach einer Fäulniszeit von 201 bzw. 242 Tagen begonnen wurden, dauerte das Filtrieren tagelang und die Filtrate waren so stark gefärbt, daß mit dem Auftreten einer für die Alkaloide typischen Absorption kaum zu rechnen war. Die gelbe bis dunkelbraune Färbung der aus gefaultem Material extrahierten Alkaloide ließ sich bei dem langen Reinigungsverfahren nicht entfernen und ging bei der Chloroformausschüttlung stets mit in das Chloroform über. Bei den längsten Fäulniszeiten war der Chloroformrückstand aller untersuchten Alkaloide stark braun gefärbt. Die Rückstände wurden nun keiner weiteren Reinigung unterworfen, denn einerseits sollte die ausgemittelte Menge des Alkaloids nicht verringert werden und andererseits sollten die Verunreinigungen, deren Einfluß auf den Alkaloidnachweis untersucht werden soll, nicht beseitigt werden.

Die Rückstände der Chloroformausschüttung wurden dann in Meßkolben mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurde eine Übersichtsaufnahme angefertigt. War die Lösung zu konzentriert, so daß die durch die Apparatekonstanten erfaßbare Absorption noch im sichtbaren Gebiet lag, wurden 10 ccm der Lösung auf 100 ccm aufgefüllt; die Konzentration wurde dann mit  $c = \frac{1}{1000}$  bezeichnet. Bei den längsten Fäulniszeiten war es sogar erforderlich, die Lösung mit der Konzentration  $c = \frac{1}{1000}$  auf  $c = \frac{1}{10000}$  zu verdünnen, um mit den Stellen gleicher Schwärzung in das Gebiet von 4000 AE bis 2000 AE zu kommen. Der geringe Rückstand der Chloro-

formausschüttung mußte also in 10 l Alkohol gelöst werden, um das Gebiet der typischen Absorption zu erfassen. Damit die gewonnenen Extinktionskurven der extrahierten Alkaloide mit denen reiner Alkaloide verglichen werden konnten, wurde von jedem der zu den Versuchen herangezogenen Giften eine Extinktionskurve der  $\frac{1}{1000}$  molaren Lösung hergestellt. Zu diesem Zweck wurde von jedem Alkaloid  $\frac{1}{10000}$  mol auf zehntel Milligramm genau eingewogen. Diese Menge wurde mit säurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung alkalisiert und mit Chloroform gründlichst ausgeschüttelt, so daß das Alkaloid quantitativ als Alkaloidbase in das Chloroform überging. Der Rückstand dieser Ausschüttung wurde dann mit 100 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, so daß diese Lösung in bezug auf das verwendete Alkaloidsalz  $\frac{1}{1000}$  molar war. Diese Lösung diente dann zur Ermittlung der  $\frac{1}{1000}$  molaren Extinktionskurve.

c) *Extinktionskurven von Alkaloiden, die aus Leichenteilen extrahiert wurden.*

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen beschrieben werden. In den folgenden Darstellungen bedeutet *R* jeweils die Kurve des reinen Alkaloids und die Zahlen an den Kurven geben an, an welchem Fäulnistage der Trennungsgang begonnen wurde.

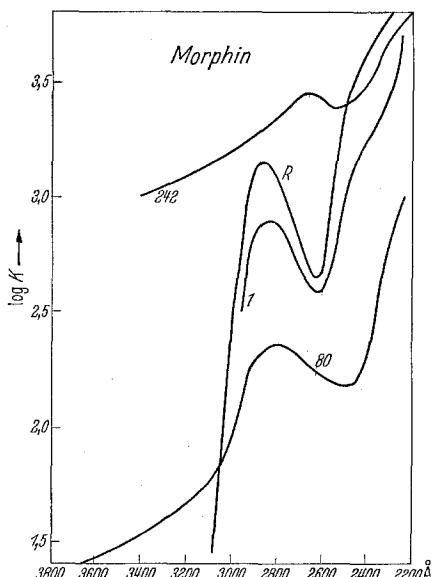


Abb. 7. Extinktionskurven von reinem und ausgemitteltem Morphin.

mit *R*) liegt das Maximum bei 2860 AE; dieses verschiebt sich durch Verunreinigungen nach einem Tage schon um 30 AE nach 2830 AE, nach 80 Tagen liegt es bei 2790 AE und nach 242 Tagen ist die Morphin-

**1. Morphin.**  
In der Abb. 7 sind die Extinktionskurven von reinem Morphin und ausgemitteltem Morphin dargestellt. Da bereits die nach einem Tage begonnene Morphintrennung zu einer Kurve führte, bei der der Abstand des Maximums vom Minimum um etwa  $0,2 \log k$ -Einheiten verringert wird, war zu erwarten, daß noch größere Verzerrungen der Kurven nach längeren Fäulniszeiten eintreten würden. Das wurde in der Folge bestätigt. Bei der  $\frac{1}{1000}$  molaren Kurve (bezeichnet

kurve bereits so entstellt, daß das ursprünglich bei 2860 AE gelegene Maximum nach 2670 AE verschoben ist. Etwa in gleichem Maße wird das Minimum bei 2630 AE durch die bei der Fäulnis entstehenden Stoffe verschoben.

Benutzt man zur halbquantitativen Auswertung das Maximum der  $\frac{1}{1000}$  molaren Kurve bei  $\log k = 3,16$ , so ergibt sich für die mit „1“ bezeichnete Kurve ein Höhenunterschied von 0,26 log  $k$ -Einheiten. Verwendet man zur quantitativen Bestimmung die Gleichung

$$c_x = c_m \cdot \frac{1}{x},$$

wobei

$$\log x = \log k_m - \log k_x$$

ist, so erhält man für die Kurve „1“, also nach 1 Tage:

$$\log x = 0,26; \quad x = 1,82.$$

Bei einem Morphinmolekulargewicht von 375,7 ergibt sich die bestimmte Menge zu  $375,7 \text{ mg} : 1,82 = 206 \text{ mg}$ . Bei einer Einwaage von 400 mg bedeutet das eine Ausbeute von etwa 52%.

Bei der nach 80 Tagen begonnenen Trennung beträgt

$$\log k_m - \log k_x = 0,80;$$

demnach wird  $x = \text{num } \log 0,80 = 6,31$ .

Die Ausbeute beträgt hierbei 59 mg oder etwa 15% der Einwaage.

Nach der Faulzeit von 242 Tagen liegt das Maximum der  $\log k$ -Kurve weit über der  $\frac{1}{1000}$  molaren Kurve, so daß es hierbei keinen Sinn mehr haben würde, die Extinktionskurve zur halbquantitativen Auswertung heranzuziehen. Es wird hier besonders betont, daß die Angaben des Wertes der Ausbeute auch nicht streng genau genommen werden können, da die Verunreinigungen auch im U.V. absorbieren und die beiden Absorptionen vom reinen Alkaloid und Verunreinigung sich addieren. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Ausbeute auf optischem Wege gemacht wird, ist aber weitaus geringer als der bei der gravimetrischen Bestimmung der Ausschüttlungsrückstände entstehende Fehler. Nach Angaben von *Gadamer* ist das Morphin ziemlich lange in der Leiche nachweisbar; die Versuche haben ergeben, daß die optische Nachweismethode etwa die gleichen Ergebnisse liefert. Die nach 242 Tagen begonnene Morphintrennung und die daraus gewonnene Extinktionskurve lassen noch Rückschlüsse auf das vorhandene Alkaloid zu.

## 2. Cocain.

Bei der graphischen Darstellung der Cocainextinktionskurven bedeutet wieder  $R$  die  $\log k$ -Kurve des reinen Cocains, während die Zahlen an den anderen Kurven angeben, nach wieviel Tagen der Trennung

gang begonnen wurde. Das reine Cocain hat 2 ausgeprägte Maxima bei 2740 AE und bei 2300 AE, die 1,22 log  $k$ -Einheiten voneinander entfernt sind. Bei der Kurve 8 ist das im kurzweligen Teil gelegene Maximum nach 2260 AE verschoben. Nach 14, 35 und 201 Tagen rückte dieses Maximum soweit nach kürzeren Wellenlängen, daß eine genaue Bestimmung mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht mehr möglich war. Zur halbquantitativen Auswertung soll das Maximum bei 2740 AE und  $\log k = 2,91$  herangezogen werden. Bei einem Molekulargewicht von 339,6 ergeben sich für die einzelnen Untersuchungen folgende Werte:

Nach 8 Tagen beträgt der Unterschied der Maxima 0,74 log  $k$ -

Einheiten. Aus  $c_x = \frac{c_m}{x}$ , wo  
bei  $\log x = \log k_m - \log k_x$  ist,  
ergibt sich  $x = 5,5$ .  $339,6 \text{ mg} : 5,5 = 61,4$ . Das sind 15% der Einwaage von 400 mg.

Nach 35 Tagen beträgt die Ausbeute auch etwa 15%, da das Maximum an derselben Stelle liegt, wie bei Kurve 8.

Bei der nach 14 Tagen begonnenen Trennung ergibt sich für den log  $k$ -Unterschied von 0,2 bei einer Einwaage von 400 mg eine Ausbeute von 53%.

Nach 201 Tagen wird die typische Absorptionskurve bereits so weit überdeckt, daß sie oberhalb der molaren Kurve liegt und eine genaue Identifizierung des

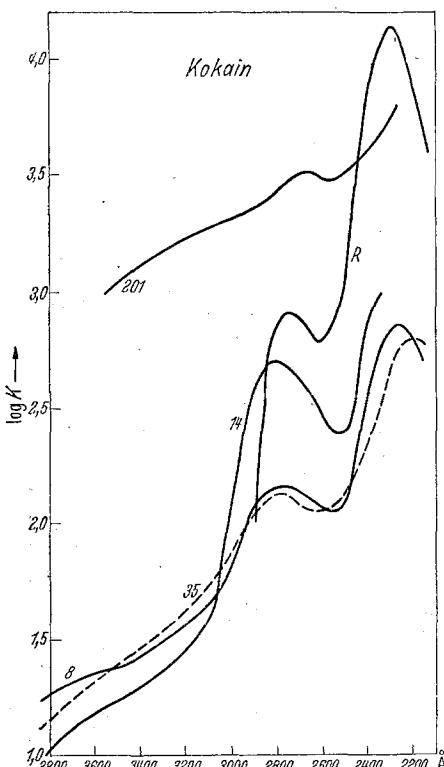


Abb. 8. Extinktionskurven von reinem und ausgemitteltem Cocain.

vorliegenden Alkaloids kaum mehr zuläßt. Die Kurven 14 und 35 dagegen lassen das in Betracht kommende Alkaloid noch deutlich erkennen und bei der Kurve 8 ist eine Verwechslungsmöglichkeit mit einem anderen Alkaloid ausgeschlossen.

In bezug auf den Nachweis des Cocains in Leichenteilen ist zu bemerken, daß dieser bei der großen Zersetzung des Alkaloids im allgemeinen nur dann Aussicht auf Erfolg hat, wenn größere Mengen genommen worden sind und die Untersuchung bald nach dem Tode erfolgt (*Gadamer*). Nach *Proells* konnte das Cocain in Leichenteilen nur noch

nach 14 Tagen, später nicht mehr nachgewiesen werden, während das Cocain absorptionsspektrographisch bei weitem länger nachweisbar ist.

### 3. Veratrin.

Bei Veratrin liegen alle Extinktionskurven der ausgemittelten Gifte unterhalb der  $\frac{1}{1000}$  molaren Kurve der reinen Alkaloidbase. Zu der nach 8 tägiger Faulzeit bestimmten Extinktionskurve 8 ist zu bemerken, daß infolge eines großen Verlustes bei der chemischen Aufarbeitung durch Zerreißen eines Filters etwa die Hälfte der Untersuchungsubstanz verloren ging; um noch mehr Verluste zu vermeiden, mußte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. Das ist der Grund dafür, daß die Kurve 8 gegenüber der Kurve 14 so stark verzerrt ist. Im übrigen sind bei allen Extinktionskurven, mit Ausnahme der Kurve 201, deutlich die Maxima bei 2930 AE und 2610 AE und die Minima bei 2810 AE und bei 2430 AE zu erkennen. Es ist daher eine Identifizierung der vorliegenden Substanz auf Grund der Extinktionskurven ohne weiteres möglich.

Wie bei allen Alkaloidtrennungen wurde auch hier bewußt auf eine weitgehende Reinigung des ausgemittelten Alkaloids verzichtet, um den Einfluß der schwer zu beseitigenden Fäulnisprodukte auf die Absorptionserscheinungen kennen zu lernen.

Zur halbquantitativen Ermittlung der extrahierten Alkaloidmengen soll das ausgeprägte Maximum bei  $\lambda = 2610$  AE und  $\log k = 3,61$  herangezogen werden. Bei der nach 8 Tagen Faulzeit begonnenen Trennung liegt dieses Maximum bei  $\log k = 2,86$ .

$$\log k_m - \log k_x = 0,76; \quad \log x = 0,75; \quad x = 5,63.$$

Bei einem Molekulargewicht von 591,4 ergibt sich daraus eine Veratrimenge von 105 mg. Das bedeutet bei einer Einwaage von 500 mg eine 21 proz. Ausbeute. Berücksichtigt man den Verlust, so wäre man auf eine etwa 50 proz. Ausbeute gekommen. Bei der Kurve 14 berechnet sich die Ausbeute aus

$$\log k_m - \log k_x = 0,22; \quad \log x = 0,22; \quad x = 1,66.$$

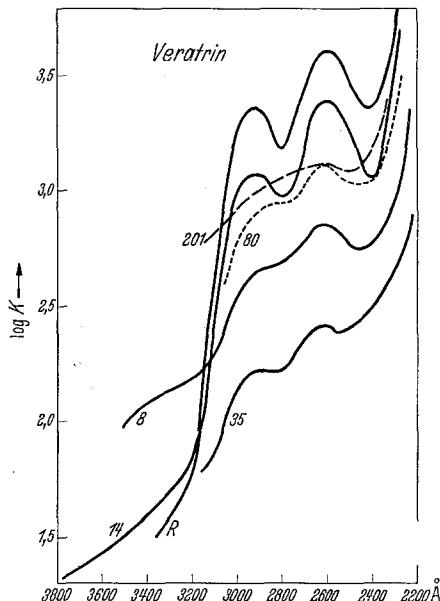


Abb. 9. Extinktionskurven von reinem und ausgemitteltem Veratrin.

$591,4 \text{ mg} : 1,66 = 356 \text{ mg}$ . 356 mg sind etwa 71% der Einwaage von 500 mg.

Nach 35 Tagen ergeben sich die Werte:

$$\log k_m - \log k_x = 1,20; \quad \log x = 1,20; \quad x = 16.$$

$591,4 \text{ mg} : 16 = 37 \text{ mg}$ . 37 mg entsprechen 8% der Einwaage. Dieser Wert erscheint mit Recht zu klein. Dasselbe zeigt sich bei Cocain und Chinin in den Kurven der nach 35 Tagen extrahierten Alkalioide. Die Gründe dafür liegen vielleicht darin, daß nach der chemischen Trennung der in Alkohol aufgenommene Rückstand der Chloroform-ausschüttung erst nach 5 Wochen absorptionsspektrographisch untersucht werden konnte. Es ist denkbar, daß sich innerhalb dieser Zeit ein wesentlicher Anteil des Alkaloids weiter zersetzt hat<sup>1</sup>. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß selbst nach chemischer Trennung die Zersetzung anscheinend weitergeht. Es ist deshalb ratsam, die Untersuchungen nicht zu unterbrechen.

Das Maximum der Kurve 80 unterscheidet sich um 0,50 log  $k$ -Einheiten von der  $1/_{1000}$  molaren Kurve.

$$\log x = \log k_m - \log k_x = 0,5; \quad x = 3,16.$$

$591,4 \text{ mg} : 3,16 = 187 \text{ mg}$ . Das entspricht einer Ausbeute von 37%.

Die Kurve 201 führt auch zu einer etwa 37 proz. Ausbeute, da das Maximum etwa an derselben Stelle wie bei der Kurve 80 liegt; die tatsächliche Veratrinmenge ist aber nicht so hoch, wie die starke Verzerrung der Kurve 201, verglichen mit der Kurve 80, erkennen läßt. Zur Identifizierung des vorhandenen Alkaloids kann die Kurve 201 nicht mehr mit Sicherheit herangezogen werden.

#### 4. Chinin.

Bei einem Molekulargewicht von 396,7 und einer Einwaage von 400 mg reinem Chinin-HCl liegen sämtliche Extinktionskurven unterhalb der  $1/_{1000}$  molaren Alkaloidlösung. Während die Extinktionskurve 8 kaum verändert ist gegenüber der reinen Kurve, zeigt sich bei den anderen eine starke Hebung des zweiten Maximums bei 2790 AE, welches bei den Kurven 14, 35 und 201 wesentlich höher liegt als das erste Maximum. Bei der Kurve des reinen Chinins ist dagegen das Umgekehrte der Fall. Aus diesem Grunde wurde keines der beiden Maxima zur Bestimmung herangezogen, sondern das Minimum bei 3000 AE diente zur halbquantitativen Auswertung. Nach 8 Tagen ergibt sich:

$$\log k_m - \log k_x = 0,17; \quad x = 1,48.$$

$$396,7 \text{ mg} : 41,8 = 268 \text{ mg}.$$

---

<sup>1</sup> Durch Übersiedlung nach Breslau standen zunächst keine Apparate zur Verfügung.

Das sind 67 % Ausbeute bei einer Einwaage von 400 mg. Bei Kurve 14 erhält man eine 7 proz. Ausbeute; bei Kurve 35 eine etwa 3 proz. Ausbeute und nach 201 Tagen eine scheinbare Ausbeute von 77 %. Der letzte Wert ist durch die starke Absorptionsfähigkeit der Verunreinigungen<sup>1</sup> sicher stark gefälscht. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Kurve 201 eine Aussage über das in Frage kommende Gift, nämlich Chinin, ohne weiteres zuläßt.

### 5. Strychnin.

Als letztes seien die Untersuchungsergebnisse bei Strychnin angeführt. Auch hier liegen bei einer Einwaage von 400 mg Strychnin und einem Molekulargewicht von 397,2 sämtliche Kurven tiefer als die der  $\frac{1}{1000}$  molaren reinen Strychninlösung. Alle Kurven haben noch eine sehr große Ähnlichkeit mit der unverzerrten Kurve und lassen ohne die geringste Fehlerquelle die Aussage zu, daß es sich bei dem Gift um Strychnin handelt.

Für die Kurve 54 ergeben sich die Werte

$$\log k_m - \log k_x = 0,22;$$

$$x = 1,66; \quad c_x = \frac{c_m}{x}.$$

Das ergibt 239 mg, d. h. eine Ausbeute von 59 %. Nach 76 Tagen betrug

$$\begin{aligned} \log k_m - \log k_x &= \log x = 0,13; \\ x &= 1,35. \end{aligned}$$

Das ergibt 294 mg Strychnin oder eine Ausbeute von 73 %.

<sup>1</sup> Vgl. Scheller, Dtsch. Z. gerichtl. Med. 29, 122ff.

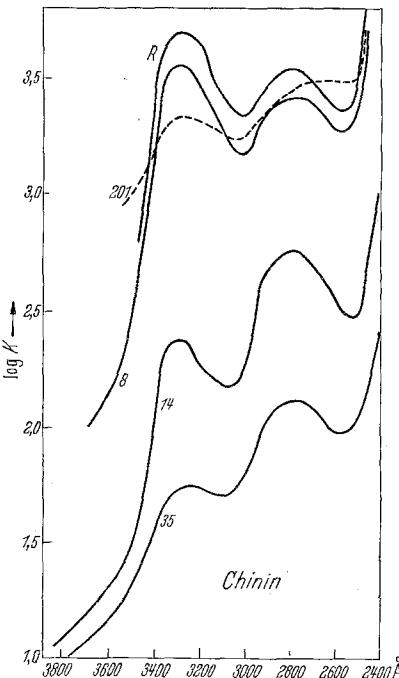


Abb. 10. Extinktionskurven von reinem und ausgemitteltem Chinin.

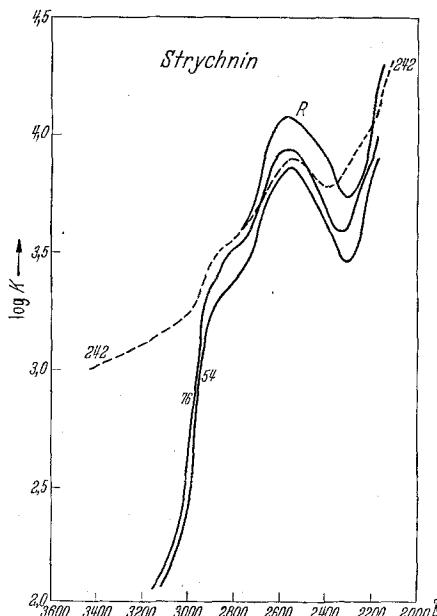


Abb. 11. Extinktionskurven von reinem und ausgemitteltem Strychnin.

Selbst nach 242 Tagen ist die Strychninkurve noch verhältnismäßig wenig verzerrt. In diesem Falle ist

$$\log k_m - \log k_x = \log x = 0,18; \quad x = 1,52.$$

$397,2 \text{ mg} : 1,52 = 261 \text{ mg}$  Strychnin oder 65% Ausbeute.

d) Die Veränderung der typischen Extinktionskurven in Abhängigkeit vom Verwesungszustand.

Wenn hier Angaben über die quantitative Auswertung gemacht sind, so hat dies u. a. den Sinn, zu zeigen, daß bei entstellten Alkaloid-

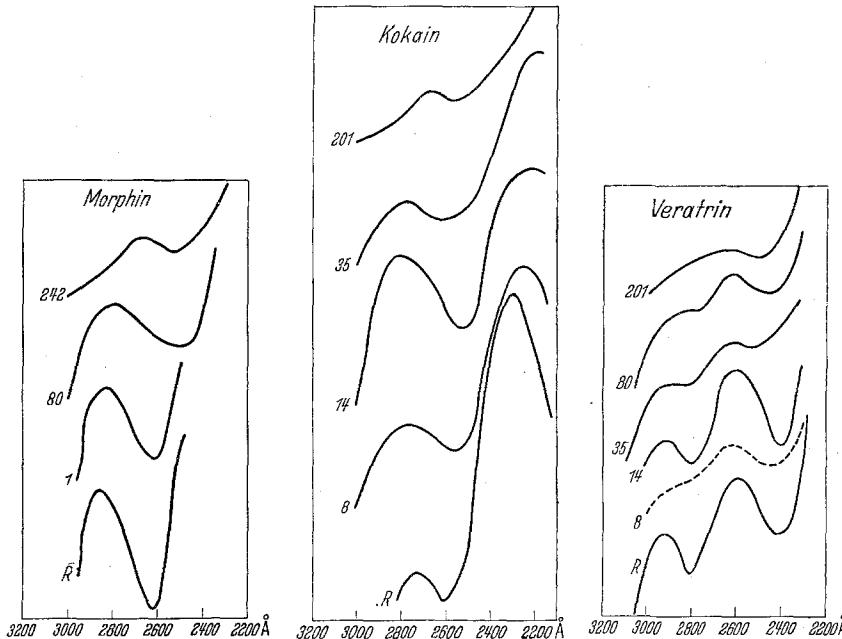


Abb. 12.

Abb. 12. Morphin. Abhängigkeit der Extinktionskurven vom Fäulniszustand.

Abb. 13. Cocain. Abhängigkeit der Extinktionskurven vom Fäulniszustand.

Abb. 14. Veratrin. Abhängigkeit der Extinktionskurven vom Fäulniszustand.

kurven die Mengenangabe des ausgemittelten Alkaloids nur großordnungsmäßig richtig angegeben werden kann; die Werte sind in hohem Grade von der Reinheit des ausgemittelten Materials abhängig. Nur bei Kurven, die wenig verzerrt sind, und im langwelligen Teil den steilen  $\log k$ -Abfall der reinen Alkaloidbasen zeigen, ist die Zahlenangabe ohne weiteres zu verwenden, ohne dabei einen großen Fehler zu begreifen. Während die Angaben über die Ausbeute bei Scheller den tatsächlich vorhandenen Giftmengen entsprechen, ist eine genaue Mengen-

angabe bei Alkaloiden, die aus gefaultem Material extrahiert wurden, nicht mehr möglich. Es muß aber besonders betont werden, daß nach sehr langen Fäulniszeiten trotz großer, schlecht zu entfernender Verunreinigungen eine Identifizierung des in Frage gestellten Alkaloids auf Grund der Extinktionskurven im U.V. möglich ist.

Im folgenden wird eine Darstellung der Untersuchungen gegeben, bei der die einzelnen Extinktionskurven so angeordnet sind, daß sie sich nicht gegenseitig überschneiden. Als untere Extinktionskurve ist jedesmal die Extinktionskurve des reinen Alkaloids dargestellt und es folgen in der Reihenfolge der Fäulniszeiten die Kurven der ausgemittelten Gifte. Dabei ist die Veränderung der typischen Kurve als Funktion der Fäulnis gut zu verfolgen.

1. Morphin, 2. Cocain, 3. Veratrin, 4. Chinin, 5. Strychnin (Abb. 12–16).

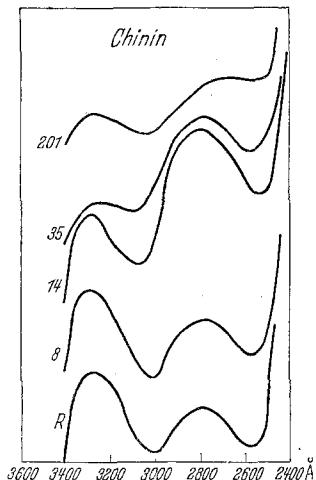


Abb. 15. *Chinin*. Abhängigkeit der Extinktionskurven vom Fäulniszustand.

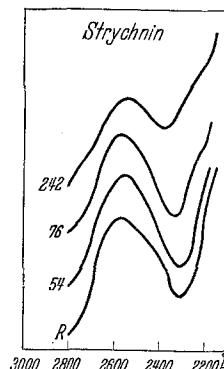


Abb. 16. *Strychnin*. Abhängigkeit der Extinktionskurven vom Fäulniszustand.

#### Zusammenfassung.

1. Die typischen Absorptionserscheinungen der Alkaloide im Ultravioletten zwischen 2000 AE und 4000 AE bieten die Möglichkeit, reine Alkaloide mit Hilfe ihrer Extinktionskurven aufzufinden, sie zu identifizieren und die Menge des vorhandenen Giftes anzugeben.

2. Wird das Gift aus frischen Leichenteilen extrahiert, so geht es natürlich nicht absolut rein aus dem Trennungsgang hervor. Die Beimengungen sind aber verhältnismäßig gering und ihre Absorptionsfähigkeit in dem wichtigsten Gebiet von 2000 AE bis 4000 AE ist so unbedeutend, daß sich die Extinktionskurven der aus frischem Material ausgemittelten Alkaloide sehr wenig von denen reiner Alkaloide unter-

scheiden. Die quantitative Auswertung der Extinktionskurven nach dem *Beerschen Gesetz* ergibt brauchbare Werte für die Menge des ausgemittelten Alkaloids.

3. Die Fragestellung, ob die bei der *Fäulnis* von Leichenteilen entstehenden Stoffe den spekrographischen Absorptionsnachweis wesentlich stören könnten, lag nahe. Deshalb wurde im geeignet angelegten Versuchsreihen geprüft, ob und wieweit die Nachweisbarkeit der Alkaloide in Frage gestellt war. Es sollte festgestellt werden, ob die Extinktionskurven völlig überdeckt werden, so daß eine Erkennung des betreffenden Giftes nicht mehr absolut sicher war. Ferner sollte sich herausstellen, nach welcher Fäulniszeit die Alkaloid-Extinktionskurven uncharakteristisch wurden.

4. In Modellversuchen erwiesen sich die Extinktionskurven des Morphins und des Cocains als am meisten unbeständig. Viel beständiger dagegen waren Veratrin, Chinin und Strychnin. Bei Chinin und Strychnin sind selbst nach 201 bzw. 242 Tagen die Extinktionskurven der ausgemittelten Gifte denen der reinen Gifte so ähnlich, daß kaum eine Verwechslung eintreten kann.

5. Da bestimmte Mengen der Alkaloide bei den Versuchen angesetzt wurden, konnten die Untersuchungsergebnisse in quantitative Beziehung zueinander gesetzt werden. Dabei stellte sich heraus, daß die auf absorptionsspektrographischem Wege ermittelten Werte nur größerenordnungsmäßig als richtig angesehen werden können. Bei einiger Übung kann aber aus der Größe der Verzerrung der typischen Kurven auf die Größe des Fehlers geschlossen werden. Es muß noch erwähnt werden, daß das *Stass-Otto*-Verfahren auch nicht quantitativ arbeitet. Die absorptionsanalytisch bestimmten Alkaloidmengen beziehen sich daher ebenso wie bei dem rein chemischen Verfahren immer nur auf das ausgemittelte und nicht auf das in den Leichenteilen tatsächlich vorhandene Gift.

6. Im allgemeinen bestätigen die Versuche über den Einfluß der Fäulnis auf den absorptionsspektrographischen Alkaloidnachweis die in der Literatur niedergelegten Angaben über die Nachweismöglichkeit von Alkaloiden in Leichenteilen bei Fäulnis.

Die Wirkung der Fäulnisprodukte besteht darin, daß die Alkaloidkurven verzerrt werden und daß eine höhere Absorption als tatsächlich vorhanden ist, vorgetäuscht wird. Bei zunehmender Fäulnis wird hierdurch eine steigende (!) Ausbeute an ausgemitteltem Alkaloid vorgetäuscht. Zum Schluß soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß der spekrographische Absorptionsnachweis der Alkaloide nicht als selbständige Methode beim Aufsuchen von Giften anzusehen ist, sondern nur ein Hilfsmittel für den chemischen Nachweis sein kann, da seine Ergebnisse wichtige Hinweise für den Untersuchungsgang geben.

Es ist jedoch ein *besonderer Vorteil* dieser Methode, daß das Untersuchungsmaterial nicht verbraucht wird und für weitere Identitätsreaktionen erhalten bleibt.

---

#### Literaturverzeichnis.

*Fischer, H.*, Die physikalische Chemie in der gerichtlichen Medizin. Zürich: Rudolf 1925. — *Gadamer*, Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Göttingen 1924. — *Löwe, Fr.*, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners. Leipzig: Steinkopff 1933. — *Scheller*, Dtsch. Z. gerichtl. Med. 29, 104. — Druckschriften der Firma Carl Zeiss zum Qu 24. — Handwörterbuch der Naturwissenschaften 6, 215. Absorbierende Körper. — Handbuch der Experimentalphysik 19.

---