

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Greifswald.

Zinkeyanidvergiftung*.

Von

GERHART URBAN.

Durch Blausäure oder lösliche Alkalicyanide verursachte Vergiftungen sind in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben worden. Über Vergiftungen mit Zinkeyanid lagen zu der Zeit, als die hier zu beschreibenden Untersuchungen begonnen wurden, noch keine Berichte vor. Inzwischen veröffentlichte zwar SCHNETKA¹ (Ref. bei LINZ²) eine Arbeit über „Fünf Todesfälle durch Zinkeyanid“, doch ereigneten sich diese später als die hier zu schildernden Fälle, deren ausführliche Beschreibung besonders deshalb begründet erscheint, weil das giftige Zinkeyanid in einer Apotheke als Magenpulver an einige Kranke abgegeben wurde. Außerdem ergaben sich bei der Aufklärung und Begutachtung des Falles Besonderheiten, die für den gerichtlichen Mediziner und für den Toxikologen gleichermaßen von Interesse sein dürften.

I. Hergang der Vergiftung.

Am 29. 7. 46 morgens gegen 9⁰⁰ Uhr kaufte der 31jährige Tischler N. aus P., als er sich auf dem Wege zu seiner Arbeitsstätte befand, in einer Apotheke zu A. Magenpulver, welches er wegen seines Magenleidens ständig zu gebrauchen pflegte. Auf der Arbeitsstelle angelangt, nahm N. gegen 10 Uhr von diesem Magenpulver zweimal hintereinander so viel zu sich, wie auf dem Vorderende seines 32 mm breiten Stemmeisens Platz fand, und trank Kaffee nach. Danach wollte er sich an seinen Arbeitsplatz begeben. Aber schon 2 min später, nach zurückgelegter Wegstrecke von etwa 50 m, klagte er über Schwindelgefühl und Unwohlsein, fing an zu taumeln und fiel hin. Er konnte sich zwar noch einmal aufrichten und etwa 5—6 m zurückschleppen, brach dann aber vollends zusammen. Der hinzueilende Polier legte ihn auf ein Brett und forderte einen Krankenwagen an. Nach Aussagen eines Arbeitskollegen soll N. Schaum vor dem Munde gehabt haben. Auf dem Transport zum Krankenhaus verstarb er. Von der Einnahme des Pulvers bis zu seinem Tode waren etwa 15 bis 20 min vergangen.

Der Krankenhausarzt, der den Tod des N. festgestellt hatte, nahm am 30. 7. eine behelfsmäßige Leichenöffnung vor, die von ihm als „Notautopsie“ bezeichnet wurde. Eine vollständige Sektion der Brust- und Bauchhöhle wurde nicht ausgeführt. Der Magen enthielt viel flüssiges Gemisch, aber kein Blut. Blausäuregeruch wurde bei der Eröffnung des Magens nicht wahrgenommen, wahrscheinlich wurde nicht darauf geachtet. Im Zwölffingerdarm befand sich ein fast abgeheiltes Geschwür. Es bestand kein Lungenödem. Die Schädelhöhle wurde nicht eröffnet.

Am 4. 8. 46 nahm die Mutter des N., die ebenfalls an Magenbeschwerden litt und gelegentlich die Magenpulver ihres Sohnes gebrauchte, eine Messerspitze voll

* Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. PAUL WELS, aus Anlaß der Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet.

von dem gleichen Pulver ein. Es fiel der Frau auf, daß das Pulver einen ganz anderen Geschmack hatte als sonst. Nach der Einnahme des Pulvers wurde es ihr schlecht, sie bekam Kopfschmerzen und war „in den Beinen gelähmt“. Sie versuchte etwas zu essen, worauf ihr so übel wurde, daß sie sich immerfort erbrechen mußte. Danach erholte sie sich allmählich wieder.

Auch 5 weitere Patienten Kö., Ti., Ro., Ho. und Ka., denen in der Apotheke zu A. das gleiche Magenpulver verabfolgt worden war, erkrankten, zwei von ihnen sogar schwer. Alle erbrachen heftig. Glücklicherweise benutzte keiner der Patienten das Pulver weiter, so daß Vergiftungserscheinungen nicht mehr auftraten.

Nach dem Bekanntwerden dieser Vorfälle wurden von der Kriminalpolizei unter Zuziehung eines Lebensmittelchemikers in der von dem Apotheker T. geleiteten Apotheke zu A. alle Chemikalien beschlagnahmt, die zur Herstellung des Magenpulvers gedient hatten. Außerdem wurden 6 Tüten mit Magenpulver eingeliefert, welche den Patienten in der Apotheke ausgehändigt worden waren. Der Lebensmittelchemiker stellte bei der Untersuchung zweier Proben fest, daß sie Magnesiumcarbonat und Cyankalium enthielten. Die eingehende Untersuchung der Chemikalien und gemischten Pulver wurde im Pharmakologischen Institut der Universität Greifswald vom Verfasser dieses Berichtes ausgeführt, doch ergab sich bei den nachfolgenden Verhandlungen für das Institut keine Gelegenheit mehr zur gutachtlichen Äußerung über den Fall. Wegen des wissenschaftlichen Interesses, welches diese seltene Cyanidvergiftung bot, wurden indes einige Versuche angesetzt, die zur Klärung sich etwa ergebender strittiger Fragen geeignet erschienen. Die erforderlichen Aufschlüsse über den Gang des gerichtlichen Verfahrens wurden aus den vom Gericht zur Einsichtnahme überlassenen Akten gewonnen.

II. Chemische Untersuchung.

An Chemikalien und gemischten Pulvern lagen zur chemischen Analyse vor:

1. Ein als „Magnesium carbonicum“ bezeichnetes Pulver,
2. ein als „Magnesium carbonicum aus Zinkbehälter“ bezeichnetes Pulver,
3. ein weiteres als „Magnesium carbonicum aus Wehrmachtessenträger“ bezeichnetes Pulver,
4. sechs in Papiertüten verpackte und als „Magenpulver“ bezeichnete Mischpulver, die auf die Namen der angeführten Patienten Kö., Ti., Ro., Ho. und Ka. lauteten. Ein Pulver war unbezeichnet.

a) Qualitative Analyse.

Die als „Magnesium carbonicum“ bezeichneten Pulver waren von weißer Farbe und fast geruchlos. Bei sorgfältiger Geruchsprobe machte sich jedoch ein schwacher Geruch nach Blausäure bemerkbar, verbunden mit einem kratzenden Gefühl im Hals. Die Pulver waren unlöslich in Wasser, löslich in Mineralsäuren und Ammoniak. Bei ihrer Auflösung in Mineralsäure fand starke Blausäureentwicklung statt, außerdem wurde etwas Kohlensäure frei. Da im wäßrigen Auszug Cyanionen nicht deutlich nachgewiesen werden konnten, war es klar, daß die Pulver weder vollständig aus dem löslichen Cyankalium bestehen noch größere Mengen von diesem als Beimischungen enthalten konnten. Die eigentliche Analyse (vgl. SCHMIDT-GADAMER³⁾) der Pulver „Magnesium carbonicum“ führte zu folgendem Ergebnis:

Die salzsaure Lösung, mit Ferro- und Ferrisalz versetzt, sodann mit Natronlauge alkalisch gemacht und schwach erwärmt, ergab nach dem Übersättigen mit Salzsäure einen Niederschlag von Berliner Blau (Blausäure). Dieser Niederschlag hatte nicht die übliche, tiefblaue Färbung, sondern sah mehr hellblau aus, weil

anscheinend gleichzeitig eine weiße Fällung eingetreten war (Zinkferrocyanid). In der ammoniakalischen Lösung der Pulver rief Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid eine weiße Fällung hervor (Zinksulfid). Auf Zusatz von Kaliumferrocyanid zur salzsauren Lösung der Substanzen trat ein weißer Niederschlag auf, der sich in Kalilauge löste (Zinkferrocyanid). Natriumcarbonat bewirkte in der salzsauren Lösung der Chemikalien eine weiße Fällung (basisches Zinkcarbonat).

Aus dem Ausfall dieser Reaktionen war zu schließen, daß *Zinkcyanid vorlag*, und da die Prüfung auf Magnesium negativ verlief, war anzunehmen, daß die als „Magnesium carbonicum“ bezeichneten Pulver nur aus Zinkcyanid bestanden.

Die Untersuchung der als Magenpulver bezeichneten Arzneien ergab die Anwesenheit von Zink und Cyanid in allen 6 Mischpulvern. (Nur ein Magenpulver [Nr. 7] enthielt kein Zinkcyanid und blieb außer Betracht, weil es erst nach dem Bekanntwerden der Vergiftungsfälle und nach der Beschlagnahme der verdächtigen Substanzen angefertigt worden war.)

b) Quantitative Analyse.

Die Annahme, daß die als „Magnesium carbonicum“ bezeichneten Pulver nur aus Zinkcyanid bestanden, wurde durch die quantitative Untersuchung (vgl. TREADWELL⁴⁾) bestätigt.

Beim Glühen der Pulver entstand Zinkoxyd, welches zur Wägung gebracht wurde. Pulver Nr. 1 enthielt 55 %, Pulver Nr. 2: 54,7 %, und Pulver Nr. 3: 54,12 % Zink. Der theoretisch errechnete Wert für Zink in reinem Zinkcyanid ist 55,68 %.

Die Bestimmung des Cyanids wurde so durchgeführt, daß eine abgewogene Menge der „Magnesiumcarbonate“ mit Hilfe von Ammoniak gelöst wurde. Nach Zugabe von Silbernitratlösung im Überschuß wurde mit Salpetersäure angesäuert, wobei Silbercyanid als Niederschlag abgeschieden wurde, während das Zink als Nitrat in Lösung blieb. Das Silbercyanid wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen, und aus dem Gewicht der Cyanidgehalt der Proben berechnet. Zur Kontrolle wurde das Silbercyanid noch durch Glühen in metallisches Silber übergeführt und letzteres gewogen. Außerdem wurde eine titrimetrische Gehaltsbestimmung des Cyanids angeschlossen, und zwar mit n/10-Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung unter Zusatz von Kaliumjodid als Indicator. Der Cyanidgehalt (CN) des Pulvers Nr. 1 betrug 32,5 %, des Pulvers Nr. 2: 34,1 % und des Pulvers Nr. 3: 33,7 %.

Theoretisch werden für reines Zinkcyanid 44,32 % CN gefordert. Die in den Substanzen „Magnesiumcarbonat“ Nr. 1—3 gefundene Menge Cyanid war geringer. Da der Prozentgehalt an Zink stimmte, konnte angenommen werden, daß sich ein Teil der Blausäure verflüchtigt hatte. Kaliumcyanid verwandelt sich bekanntlich in kohlensäurehaltiger Luft allmählich vollständig in Kaliumcarbonat. Auch aus dem Zinkcyanid wird der Cyanwasserstoff durch die Kohlensäure der Luft, allerdings wesentlich langsamer, ausgetrieben, aber es bildet sich doch im Laufe der Zeit basisches Zinkcarbonat.

Die gemischten Pulver enthielten außer Zinkcyanid noch folgende Stoffe: Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, wahrscheinlich geringe Mengen Magnesiumsulfat und Magnesiumoxyd, sowie Spuren von ätherischem Öl (Pfefferminzöl) und Tollkirschenextrakt. Das Zinkcyanid wurde aus gewogenen Pulvermengen mittels Ammoniak und Wasser ausgezogen und von den ungelösten Anteilen durch Abfiltrieren getrennt. Im Filtrat wurde das Cyanid mit Silbernitrat gravimetrisch und titrimetrisch bestimmt. Für die einzelnen Magenpulver ergaben sich folgende Mittelwerte: 13,61 % (Kö.), 13,97 % (Ti.), 14,05 % (Ro.), 14,6 % (Ho.), 16,2 % (Ka.) und 16,05 % CN („unbezeichnet“). Zur Berechnung des Gehalts der Magenpulver an Zinkcyanid diente das zur Herstellung benutzte sogenannte „Magnesium

carbonicum“ mit einem Mittelwert von 33,4% CN als Grundlage. Die Magenpulver enthielten danach folgende Mengen dieses „Magnesiumcarbonats“ (also Zinkcyanids): 40,8% (Kö.), 41,9% (Ti.), 42,2% (Ro.), 43,8% (Ho.), 48,6% (Ka.) und 48,2% $\text{Zn}(\text{CN})_2$ („unbezeichnet“).

Die Zusammensetzung der Mischpulver war also nicht ganz gleich. Man darf unter Berücksichtigung der bei der rezeptmäßigen Herstellung von Arzneien zulässigen Wägefehler annehmen, daß die Pulver für Kö., Ti. und Ro. aus der gleichen Serie stammten, ebenso die Pulver für Ka. und „unbezeichnet“. Damit stimmt überein, daß die Pulver für Ka. und „unbezeichnet“ im Juli angefertigt worden waren, die für Kö., Ti. und Ro. am 5. August, das für Ho. am 2. August. Das unbezeichnete Pulver war aller Wahrscheinlichkeit nach an den verstorbenen N. abgegeben worden.

Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung bestand somit *kein Zweifel, daß den Magenpulvern, die die Vergiftung herbeiführten, in der Apotheke zu A. versehentlich statt Magnesiumcarbonat Zinkcyanid fast bis zur Hälfte ihres Gesamtgewichts beigemischt worden war.*

III. Verlauf des gerichtlichen Verfahrens.

Für das Gericht war die Frage zu klären, wie es möglich war, daß das giftige Zinkcyanid in der Apotheke zu A. zur Herstellung von Arzneien Verwendung finden konnte, und wie der Apotheker T. überhaupt in den Besitz dieses Giftes gelangen konnte.

Zinkcyanid ist nämlich im Gegensatz zu Kaliumcyanid eine ziemlich ungebrauchliche Verbindung der Blausäure. Es bildet sich als Nebenprodukt bei der Goldlaugerei, wenn das durch Kaliumcyanid in Lösung gebrachte Gold durch Zugabe von metallischem Zink wieder abgeschieden wird. Zusammen mit Kupfercyanid wird Zinkcyanid in der Technik zur Erzeugung von Messingüberzügen benutzt (REMY⁵⁾. Medizinale Anwendung hat Zinkcyanid früher bei der Behandlung der Chorea, Epilepsie und anderer Nervenerkrankungen gefunden (HAGER⁶⁾. Diesem Gebrauch lag die Vorstellung vom Zink als „metallischem Opium“ zugrunde. Heute wird Zinkcyanid arzneilich nicht mehr verwendet und dürfte aus dem Vorrat der meisten Apotheken verschwunden sein.

Die Nachforschungen ergaben, daß das Zinkcyanid ursprünglich nicht im Arzneimittelvorrat der Apotheke vorhanden war. Es stammte aus einem Flugzeugwerke, wo es wahrscheinlich technischen Zwecken gedient hatte. Der Apotheker T. hatte es in der Garage eines Handwerksmeisters entdeckt und hielt das weiße Pulver nach oberflächlicher Besichtigung für „Magnesiumcarbonat“. Ein zufällig anwesender anderer Apotheker war derselben Meinung. Auf diese Weise gelangte die verhängnisvolle Substanz in der Apotheke zu A. als „Magnesiumcarbonat“ zur Verwendung.

Dem Apotheker T. wurde daraufhin mangelnde Sorgfalt bei der Prüfung seiner Arzneimittel zum Vorwurf gemacht. Er wurde der fahrlässigen Tötung des N. und der körperlichen Mißhandlung von 6 Personen angeklagt. Bei seiner Vernehmung bestritt der Angeklagte, fahrlässig gehandelt zu haben. Er betonte, daß er das Pulver, nachdem es in seinen Besitz übergegangen war, nach der im Deutschen Arzneibuch angegebenen Vorschrift geprüft und als „reines Magnesiumcarbonat“ erkannt habe. Weitere Prüfungen des Pulvers habe er nicht vorgenommen, wozu er nach seiner Auffassung auch nicht verpflichtet gewesen sei.

Zugunsten des Angeklagten wurde vom Verteidiger geltend gemacht, daß er seinen Beruf als Apotheker unter außergewöhnlichen Umständen ausüben mußte. T. hatte mit seinem Apothekengerät und seinen Arzneimitteln von S. nach A. umsiedeln müssen, wo er unter Anpassung an die veränderten Verhältnisse seine

Apotheke wieder eröffnete. Um die Versorgung der Bevölkerung mit Medikamenten aufrecht zu erhalten, mußte er, nachdem die Belieferung mit Arzneimitteln durch den Großhandel vollständig ins Stocken geraten war, selbst Mittel und Wege suchen, um Chemikalien heranzuschaffen. In der Apotheke war aber nur ein behelfsmäßiges Arbeiten möglich. Ungewollt lag in diesem Argument der Verteidigung zugleich das Eingeständnis, daß T. eine vorschriftsmäßige Prüfung der Medikamente unter solchen Verhältnissen kaum oder gar nicht ausführen konnte.

Das Versehen des Apothekers T. wurde weiter dadurch begünstigt, daß er infolge eines Unfalles in seinem Geruchsvermögen beeinträchtigt war. Sonst hätte ihm bei einer Geruchsprüfung der Blausäuregeruch des vermeintlichen „Magnesiumcarbonats“ schwerlich entgehen können, unbedingt hätte er diesen aber beim Übergießen des Pulvers mit Säure wahrnehmen müssen.

Der auch als Sachverständiger vor Gericht auftretende Lebensmittelchemiker war der Ansicht, daß der Angeklagte T. seine Pflicht voll erfüllt habe, weil er annahm, daß T. die Prüfung des „Magnesiumcarbonats“ nach dem DAB 6 vorgenommen und nichts Abweichendes festgestellt hatte. Außerdem betonte dieser Sachverständige, daß eine sichere Erkennung von Zinkcyanid neben Magnesiumcarbonat nicht möglich sei, und daß deshalb die Prüfungsvorschrift des DAB 6 für Magnesiumcarbonat eine „Lücke“ aufweise. Den Tod des N. versuchte er damit zu erklären, daß dieser vor dem Einnehmen des Pulvers eine Blaubeersuppe gegessen habe, die sehr viel Säure enthalten habe. Dadurch sei die Blausäure aus dem Zinksalz frei geworden. Außerdem habe bei N. eine Geschwürsbildung mit starker Magensäureabsonderung bestanden. Bei „blutenden Magengeschwüren“ könne die Blausäure schlagartig wirken, indem sie durch das offene Geschwür in die Blutbahn übergehe. Die übrigen Patienten seien mit dem Leben davongekommen, weil bei ihnen nicht solche Magensäureabsonderungen und Geschwürsbildungen bestanden hätten. Außerdem hätte wegen Erbrechens das Pulver bei diesen nicht mehr so stark wirken können. Der Tod des Ho., der erst erhebliche Zeit später eingetreten sei, sei nicht unbedingt auf die Einnahme des Pulvers zurückzuführen.

Der zuständige Kreisarzt machte darauf aufmerksam, daß ein sicheres Urteil über die Ursache des Todes von N. nicht möglich sei, weil keine brauchbare Sektion durchgeführt wurde. Er nahm aber an, daß N. erheblich krank gewesen sei, und daß bei ihm ein offenes Geschwür bestanden habe, durch das die Blausäure in die Blutbahn gelangt sei. Bei den übrigen Patienten hätten sich die Geschwüre nicht in einem solchen aktiven Zustand befunden wie bei N., so daß auch nicht so viel Blausäure in die Blutbahn gelangen konnte. Die Todesursache bei Ho. sei Krebs gewesen, ein ursächlicher Zusammenhang zwischen seinem Tod und der Einnahme des Pulvers bestehe nicht.

Vom Amtsgericht in A. wurde der angeklagte Apotheker T. wegen fahrlässiger Tötung in einem Falle und wegen fahrlässiger Körperverletzung in 6 Fällen zu einer Geldstrafe von 3000 Mark verurteilt.

In dem sich anschließenden Berufungsverfahren vor dem Landgericht stand die Klärung der Frage im Vordergrund, ob der Angeklagte T. bei der Prüfung seines „Magnesiumcarbonats“ mit der ihm von Amts wegen auferlegten Sorgfalt vorgegangen sei. Als Sachverständiger wurde hier noch ein pharmazeutischer Chemiker hinzugezogen. Dieser wies am Anfang seines Gutachtens zwar ausdrücklich darauf hin, daß nach der Apothekenbetriebsordnung jeder Apothekenvorstand für die Güte aller seiner Arzneimittel verantwortlich ist, vertrat aber dann auch den Standpunkt, daß der Angeklagte T. sein „Magnesiumcarbonat“ nach der Vorschrift des DAB 6 geprüft habe. Er schloß sich der Ansicht des Lebensmittelchemikers an, daß die Prüfungsvorschrift des DAB 6 für Magnesiumcarbonat

lückenhaft sei. Außerdem war er der Meinung, daß sich beide Stoffe, also Magnesiumcarbonat und Zinkcyanid, auf Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniakflüssigkeit im Überschuß und Natriumphosphat gleich verhalten und weiße Niederschläge (Ammoniummagnesiumphosphat bzw. Zinkphosphat) ergeben. Eine Erkennung des Zinkcyanids sei deshalb für den Angeklagten T. nicht möglich gewesen.

Als Erklärung dafür, daß T. und sein Personal beim Übergießen der Substanz mit Schwefelsäure angeblich eine Entwicklung von Kohlensäure (statt Blausäure) wahrgenommen hatten, gab der pharmazeutische Chemiker an, daß das Zinkcyanid sich schon vollständig oder doch zum größten Teil in Carbonat umgewandelt habe und daher unter Aufbrausen Kohlensäure entweichen ließ. Er war der Meinung, daß T. auch eine Reinheitsprüfung seines „Magnesiumcarbonats“ durchgeführt habe, und verneinte die Frage, ob T. fahrlässig gehandelt habe.

Das Landgericht sah sich veranlaßt, noch ein weiteres Gutachten von einem in der Gesundheitsverwaltung tätigen Apotheker einzufordern. Erst dieser erklärte, daß sich der Angeklagte T. strafbar gemacht habe, weil er einen ihm unbekannten Stoff als Arzneimittel verwendete, ohne sich vorher genauestens über dessen Zusammensetzung zu vergewissern, wie es ihm seine Pflicht als Apotheker vorschrieb. Dieser Sachverständige wies auch darauf hin, daß die Behauptung des Angeklagten, er habe den fraglichen Stoff nach der vom DAB 6 für Magnesiumcarbonat angegebenen Vorschrift geprüft und keine Abweichungen festgestellt, nicht stimmen könne. Die Unterschiede bezüglich des Ausfalls der Reaktionen zwischen Magnesiumcarbonat und Zinkcyanid seien so ins Auge fallend, daß sie unmöglich übersehen werden könnten. Aus diesem Grunde sei es abwegig, von einer „Lücke“ im Abschnitt „Magnesium carbonicum“ des DAB 6 zu sprechen.

Im einzelnen braucht auf das von dem beamteten Apotheker erstattete Gutachten nicht näher eingegangen zu werden, weil es an anderer Stelle veröffentlicht worden ist². Es soll nur erwähnt werden, daß den Ausführungen dieses Sachverständigen vom Gericht, dem Anklagevertreter und dem Angeklagten selbst beigeprüft werden mußte. Der angeklagte Apotheker T. zog seine Berufung zurück und nahm die über ihn verhängte Strafe (s. S. 425) an.

IV. Erörterung.

Es wurde schon eingangs darauf hingewiesen, daß sich bei der Aufklärung und Begutachtung des Falles mancherlei Abweichungen vom gewohnten Bild ergaben.

Besonders muß bemängelt werden, daß keine vollständige Sektion der Leiche stattfand, wie es die Vorschrift bei Vergiftungsfällen verlangt. Die Öffnung des Magens genügte nicht, außerdem wurde versäumt, Magen- und Darminhalt und Organproben zur Prüfung auf Gifte zu entnehmen. Einem erfahrenen Untersucher wäre wahrscheinlich bei der Mageneröffnung der Blausäuregeruch nicht entgangen. Die Eröffnung der Schädelhöhle, bei der in solchen Fällen ebenfalls meistens ein Blausäuregeruch bemerkt wird, wäre unbedingt erforderlich gewesen, ebenso eine Entnahme von Hirnsubstanz und Blut aus den großen Blutleitern für die Blausäuredestillationsprobe. Die vorgenommene „Notautopsie“ war praktisch wertlos, weil noch nicht einmal sicher nachgewiesen werden konnte, ob der Verstorbene Magen-Darmgeschwüre

hatte oder nicht. Wegen der Besonderheit des Falles hätte der Krankenhausarzt daran denken können, den zuständigen Amtsarzt zur Sektion der Leiche hinzuzuziehen. Noch richtiger wäre es gewesen, wenn die Leiche sogleich dem nahegelegenen gerichtsmmedizinischen oder pathologischen Institut zur Obduktion überwiesen worden wäre. Es steht außer Frage, daß dort bei der kunstgerechten Sektion der Bauch- und Schädelhöhle der Blausäuregeruch bemerkt und das für den chemischen Nachweis erforderliche Material entnommen worden wäre. Dadurch hätte sich der Vergiftungsfall schnell und sicher aufklären lassen.

Vom Standpunkt des Toxikologen lassen sich weitere Einwände erheben. Schon die Tatsache, daß der Lebensmittelchemiker das wasserunlösliche Zinkeyanid für lösliches Kaliumcyanid hielt, gibt zu Bedenken über seine Eignung als Sachverständiger Anlaß. Die von ihm bei der Berichtigung seines Irrtums aufgestellte Behauptung, daß sich dadurch grundsätzlich nichts ändere, ist in dieser Form auch nicht haltbar; denn darüber, ob ein lösliches Salz der Blausäure in seiner Wirkung dem wasserunlöslichen Zinkeyanid gleichzusetzen ist, gibt erst der Tierversuch Auskunft. Über das Ergebnis vergleichender Untersuchungen mit Cyaniden wird im nächsten Abschnitt berichtet werden. Weiter ist zwar bekannt, daß Blausäure oft schlagartig wirkt, aber daß dies durch „blutende Magengeschwüre“ veranlaßt wird, wie es der Lebensmittelchemiker ausdrückte, entspricht nicht den Erfahrungen. Seine Vorstellung, daß die Blausäure durch das „offene Geschwür aus dem Magen des N. in die Blutbahn übergegangen sei“, ist abzulehnen; denn Blausäure wird leicht von der unversehrten Schleimhaut des Magen-Darmtraktes resorbiert und durchdringt sogar die Haut.

Die Annahme des begutachtenden Lebensmittelchemikers wie auch des pharmazeutischen Chemikers, daß der Angeklagte T. das Pulver nach dem DAB 6 geprüft und als einwandfrei befunden habe, führte zu ihrer falschen Ansicht, daß sich in der Prüfungsvorschrift des DAB 6 für Magnesiumcarbonat eine „Lücke“ befinde, weil keine Sonderprüfung auf Zinkeyanid verlangt wird. Die in den Akten verzeichnete Äußerung des Lebensmittelchemikers, daß nur er selbst die „entscheidende Frage“, ob Zinkeyanid vorlag, hätte lösen können, ist belanglos, weil der Apotheker mit der Arzneimittelanalyse ausreichend vertraut ist, um die Anwesenheit von Zinkeyanid feststellen zu können. Es läßt sich aber eben mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß im vorliegenden Falle der Apotheker T. die geforderte Prüfung des „Magnesiumcarbonats“ nicht durchgeführt hat (vgl. auch LINZ²).

Die Prüfungsvorschrift des DAB 6⁷ für Magnesiumcarbonat besagt, daß sich dieses in verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zu einer Flüssigkeit löst, die nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und Ammoniakflüssigkeit im Überschuß mit Natrium-

phosphatlösung einen weißen, krystallinischen Niederschlag ergibt. Unterstellt man nun, daß sich auch das Zinkcyanid in verdünnter Schwefelsäure löste, wobei sich Blausäure und aus dem vielleicht in geringen Mengen vorhandenen Zinkcarbonat auch ein wenig Kohlensäure entwickelte, so hätte sich dieser erwähnte weiße Niederschlag (Ammoniummagnesiumphosphat) nicht bilden können; denn Zinksalze geben mit Natriumphosphat in Gegenwart überschüssiger Ammoniakflüssigkeit keinen Niederschlag von Zinkphosphat, weil dieses in Ammoniak löslich ist. Das Ausbleiben der Fällung hätte dem Apotheker T. zeigen müssen, daß kein Magnesiumcarbonat vorlag. Weiter heißt es im Arzneibuch: „Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure hergestellte wäßrige Lösung (1 + 49) darf weder durch 3 Tropfen Natriumsulfidlösung verändert noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung innerhalb von 5 min mehr als opalisierend getrübt werden.“ Abgesehen davon, daß sich Zinkcyanid im Gegensatz zu Magnesiumcarbonat in verdünnter Essigsäure nur sehr schwer und unvollständig löst, was sofort auffällt, ist es klar, daß Zinkcyanid mit Natriumsulfid einen weißen Niederschlag von Zinksulfid, und mit Silbernitrat einen dicken weißen Niederschlag von Silbercyanid ergibt.

Bei einiger Kenntnis der Prüfungsverfahren des DAB 6 ist es nicht schwer, herauszufinden, daß der Angeklagte T. diese Prüfung nicht ordnungsgemäß ausgeführt haben konnte. Es bestand in seiner Notapothek wohl auch kaum eine Möglichkeit dazu. Die aufgestellte These von „einer Lücke im DAB 6“ ist also in voller Übereinstimmung mit dem letzten Gutachter abzulehnen. *Das Arzneibuch läßt Magnesiumcarbonat auf Schwermetallsalze, also auch auf Zink, und auf Salzsäure, damit zugleich auch auf Cyanwasserstoff prüfen, welcher sich gegenüber Silbernitrat der Salzsäure analog verhält.* T. begnügte sich mit einer ganz oberflächlichen Prüfung der Substanz und ließ sie dann ohne weiteres zur Herstellung von Magenpulvern verwenden. *Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß T. fahrlässig gehandelt und sich strafbar gemacht hat.* Dem Gutachten des letzten Sachverständigen ist hierin unbedingt zuzustimmen². Berichtigend sei jedoch erwähnt, daß für die toxikologische Untersuchung kein Mageninhalt zur Verfügung stand, also auch keine Blausäure darin nachgewiesen werden konnte. Irrtümlich ist ferner die Annahme einer Mitwirkung eines Pharmakologen bei der Begutachtung des Falles. Außerdem ist nicht auf den § 27 der Apothekenbetriebsordnung, der von den Mitteln des Series medicaminum handelt, Bezug zu nehmen, sondern auf die §§ 28 und 29, nach denen der Apothekenvorstand für die Güte aller Mittel verantwortlich ist sowie die Arzneimittel nach den Bestimmungen des Arzneibuches vor Ingebrauchnahme auf Echtheit und Reinheit sorgfältig zu prüfen und danach auch noch zu überwachen hat (BRIEGER³).

Was die Todesursache bei N. anbetrifft, so ist sicher, daß er durch die aus dem Zinkcyanid im Magen abgespaltene Blausäure, die rasch resorbiert wurde, den Tod fand. Als begünstigendes Moment mag die Hyperacidität angesehen werden, an der er als Ulcuskranker wahrscheinlich gelitten hat. Die Frage, warum die übrigen Patienten Kö., Ti., Ro. und Ka. mit dem Leben davonsamen, ist dahingehend zu beantworten, daß diese eine geringere Dosis eingenommen hatten. N. nahm zwei Stemmisenenden voll Magenpulver, was gewichtsmäßig etwa 4,0 g entspricht, die übrigen Patienten nur Messerspitzen voll, also 0,5 g bis höchstens 1,0 g. Das Pulver des N. enthielt außerdem mehr Cyanid (s. S. 423 und 424). N. dürfte daher mindestens 0,6 g Cyanid (CN), eine unbedingt tödliche Dosis, zu sich genommen haben. Die von den übrigen Patienten eingenommenen Mengen dürften zwischen 0,07 und höchstens 0,16 g Cyanid (CN) gelegen haben. Zweifellos haben damit auch alle übrigen Patienten Mengen des Magenpulvers zu sich genommen, die tödlich wirken können. Es wurden ja auch bei einigen schwere Vergiftungserscheinungen beobachtet. Dem Umstand, daß sie den größten Teil des Pulvers wieder ausbrachen, hatten sie ihr Leben zu verdanken. Das lebensrettende Erbrechen wurde mit durch das Zink ausgelöst. Bei N. kam wahrscheinlich wegen der Schnelligkeit, mit der die Blausäure aus der verhältnismäßig großen Menge Zinkcyanid freigesetzt und resorbiert wurde, kein Erbrechen mehr zustande, weil rasch die Lähmungen einsetzten.

Ob der Todesfall Ho., der sich zeitlich bedeutend später ereignete, noch mit der Zinkcyanidvergiftung im Zusammenhang steht, läßt sich nicht entscheiden, weil keine Sektion der Leiche vorgenommen wurde. Im allgemeinen ist man geneigt, anzunehmen, daß Cyanidvergiftungen, wenn sie überstanden werden, keine Schäden hinterlassen. Es ist indes nicht ganz sicher, ob dies auch für Menschen zutrifft, welche bereits durch Krankheit schwer geschädigt sind.

V. Tierversuche.

Es wurde schon erwähnt, daß von dem Lebensmittelchemiker das lösliche Kaliumcyanid in seiner Toxicität mit dem wasserunlöslichen Zinkcyanid auf die gleiche Stufe gestellt wurde. Auch nach HAGER⁶ besitzt Zinkcyanid die gleiche Giftigkeit wie Kaliumcyanid. Die Einzelhöchstgaben betragen dort für beide Cyanide 0,03 g, die Tageshöchstgaben 0,1 g. Da weitere Angaben über die Giftigkeit des Zinkcyanids in der Literatur nicht zu finden waren, setzte ich Tierversuche zur Bestimmung der Giftigkeit einiger Cyanide an. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, daß alle Cyanide, auch die wasserunlöslichen Schwermetallcyanide, giftig wirken, nahm aber an, daß sich Unterschiede hinsichtlich des Grades der Giftigkeit zeigen würden.

Geprüft wurde die Giftigkeit des Kaliumcyanids, des Zinkcyanids und des Silbercyanids an männlichen Mäusen, von denen je eine Serie die Cyanide durch die Magensonde erhielt, die andere subcutan injiziert. Die benutzten Cyanide waren von höchster Reinheit. Das Zinkcyanid wurde durch Ausfällen aus einer Zinksulfatlösung mittels Natriumcyanid dargestellt. Zur Zersetzung von etwa entstandenem Zinkcarbonat wurde mit Essigsäure angesäuert, der Niederschlag gewaschen, erst bei 50° und dann im Vacuum-Exsiccator getrocknet (HAGER⁶). Das Silbercyanid wurde aus Kaliumcyanidlösung durch Zusatz von Silbernitratlösung als Niederschlag erhalten. Nach Zugabe von reiner Salpetersäure wurde der Niederschlag gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet (HAGER⁶). Die Herstellung des Silbercyanids wurde in der Dunkelkammer vorgenommen. Alle Cyanide wurden in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt, um Carbonatbildung zu verhindern, das Silbercyanid außerdem unter Lichtschutz.

Die beiden in Wasser unlöslichen Schwermetallcyanide wurden durch sorgfältige Verreibung mit Gummischleim so vorbereitet, daß mit Wasser feinste Suspensionen, fast kolloidale Lösungen, entstanden, die sich leicht injizieren ließen. Der Gehalt der Lösungen und Suspensionen an Gummischleim betrug einheitlich 10%. Je 5 Tieren wurden die 3 Cyanverbindungen in steigenden Dosen appliziert und diejenigen Dosen ermittelt, die gerade noch ausreichten, um die Mehrzahl der Tiere in einer Gruppe tödlich zu vergiften.

Das Ergebnis der Toxicitätsbestimmungen ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Danach will es auf den ersten Blick scheinen, als ob Kaliumcyanid und Zinkcyanid, die sich in ihrem Cyanidgehalt von 39,96% und 44,32% nicht sehr voneinander unterscheiden, ungefähr die gleiche Giftigkeit besitzen, wenigstens bei oraler Verabreichung. Aber auch Silbercyanid wäre kaum weniger giftig als Kalium- und Zinkcyanid, wenn man seinen geringeren Cyanidgehalt von 19,43% entsprechend berücksichtigt. In Wirklichkeit machen sich aber doch zwischen dem wasserlöslichen Kaliumcyanid und den wasserunlöslichen Schwermetallcyaniden Unterschiede bemerkbar, wenn man nämlich die Zeiten bis zum Todeseintritt vergleicht. Dann sieht man deutlich, daß der Eintritt des Todes bei den

Tabelle 1. *Tödliche Dosen (D.l.m.) der Cyanide.*

Lösungen bzw. Suspensionen mit 10% Mucilago Gummi arabici von	Dosis letalis minima/20 g Maus			
	oral mg	Zeit bis zum Todeseintritt	subcutan mg	Zeit bis zum Todeseintritt
Kaliumcyanid	0,2	10—60 min	0,15	1/2—3 Std
Zinkcyanid	0,2	1/2—24 Std	1,5	2—12 Std
Silbercyanid	0,6	1/2—24 Std	1,5	12—24 Std

beiden Schwermetallcyaniden gegenüber Kaliumcyanid beträchtlich verzögert ist. Der Zeitfaktor fällt aber bei einer Cyanidvergiftung ganz besonders ins Gewicht, weil der Organismus durch sein Entgiftungsvermögen einer protrahierten Blausäurevergiftung viel besser begegnen kann als einer schlagartig einsetzenden. Die Giftigkeitsunterschiede treten naturgemäß bei der Subcutandarreichung der Salze noch deutlicher in Erscheinung. Das lösliche Kaliumcyanid wirkt dabei, wie zu erwarten war, in noch etwas niedrigerer Dosierung tödlich als bei oraler Applikation, während die beiden Schwermetallcyanide erst in viel höherer Dosierung den Tod herbeiführen als bei oraler Darreichung, weil die Wirkung der Magensalzsäure entfällt. In zeitlicher Hinsicht verläuft die Vergiftung durch die Schwermetallcyanide auch hier bedeutend langsamer als durch Kaliumcyanid.

Daß sich der Vergiftungsablauf bei Verabreichung von Zinkcyanid erheblich in die Länge ziehen kann, wurde auch in einem Versuch an einer Katze von 2,25 kg Gewicht festgestellt, welche 0,3 g Zinkcyanid (mit 33,3% CN), in Gummischleim und Wasser suspendiert, subcutan erhalten hatte. Bei diesem Tier setzten bereits $\frac{1}{2}$ Std nach der Injektion schwere Vergiftungserscheinungen ein, doch zog sich die Vergiftung viele Stunden hin, bis nach 12 Std der Tod eintrat. Dieser Versuch zeigte, daß der Körper dem langsam resorbierten Gift eine Zeitlang durch Entgiftungsmaßnahmen das Gegengewicht zu halten vermag. Beim löslichen Kaliumcyanid tritt in solchen Fällen bekanntlich schon nach wenigen Minuten der Tod der Tiere ein.

Inwieweit aus diesen Tierversuchen Schlüsse auf die Wirkung der Cyanide am Menschen zulässig sind, ist nicht ohne weiteres zu sagen. Immerhin ist soviel sicher, daß auch bei Vergiftungsfällen des Menschen die Wirkung des Zinkcyanids nicht ohne weiteres der des Kaliumcyanids gleichgesetzt werden kann. Man wird die Giftigkeit des Zinkcyanids geringer einzuschätzen haben als die des Kaliumcyanids. Normalerweise wird das Zinkcyanid bei der oralen Aufnahme auch nicht in so feiner Verteilung im menschlichen Magen vorliegen, wie es in den Tierversuchen der Fall war. Es wird deshalb auch nicht so gleichmäßig mit der Magensalzsäure in Berührung treten können, daß die Freisetzung der gesamten Blausäure auf einmal erfolgt. Dadurch wird auch beim Menschen die Vergiftung mit Zinkcyanid einen protrahierteren Verlauf nehmen, so daß Zeit zur Selbstentgiftung im Organismus oder zur Einleitung einer kausalen Therapie gewonnen werden kann. Als Selbsthilfe des Körpers kommt in Fällen von Zinkcyanidvergiftung noch das Erbrechen hinzu, das häufig durch die Zinkkomponente ausgelöst wird und die Entfernung der Blausäure aus dem Magen bewirkt.

Zweifellos bietet demnach die Zinkcyanidvergiftung quoad vitam bessere Aussichten als die Kaliumcyanidvergiftung, wobei allerdings nicht

ausgeschlossen erscheint, daß der Kampf um den Zeitgewinn auch vergeblich enden kann, wenn in der Zwischenzeit dem Organismus keine wirksame Hilfe geleistet wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird über einen Todesfall und mehrere Erkrankungen berichtet, die durch zinkeyanidhaltiges Magenpulver verursacht worden waren. Durch die chemische Untersuchung wurde das Zinkeyanid in den Arzneien nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Das Zinkeyanid war versehentlich an Stelle von Magnesiumcarbonat zur Herstellung des Magenpulvers verwendet worden.

2. Es lag Fahrlässigkeit vor, weil die Medikamente nicht mit der erforderlichen Sorgfalt geprüft worden waren. Bei Beachtung der Vorschriften des Arzneibuches, welches auf Schwermetalle (Zink) und Chlorid (Cyanid) prüfen läßt, ist eine Verwechslung von Magnesiumcarbonat mit Zinkeyanid nicht möglich.

3. Die Giftigkeit verschiedener Cyanide wurde im Tierversuch vergleichend geprüft. Schwermetallcyanide $[\text{Zn}(\text{CN})_2, \text{AgCN}]$ sind weniger giftig als Kaliumcyanid.

4. Die bei der Begutachtung des Falles aufgetretenen Mängel werden erörtert.

Literatur.

- ¹ SCHNETKA: Pharmazie 2, 455 (1947). — ² LINZ: Pharmaz. Ztg 84, 100 (1948). — ³ SCHMIDT-GADAMER: Anleitung zur qualitativen Analyse, 10. Aufl., S. 28 u. 60. 1928. — ⁴ TREADWELL: Analytische Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 288 u. 617. 1927. — ⁵ REMY: Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., Bd. II, S. 416, 444 u. 452. 1949. — ⁶ HAGER: Handbuch der pharmazeutischen Praxis, Bd. I, S. 164 u. 536; Bd. II, S. 982. 1938. — ⁷ Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg., S. 415. 1926. — ⁸ BRIEGER: Grundzüge der praktischen Pharmazie, 6. Aufl., S. 333. 1926.

Doz. Dr. G. URBAN, (15b) Jena, Otto-Schott-Str. 13,
Institut für Mikrobiologie.
