

~~1111~~ Dis. 112, 227.

Beiträge
zur
Kenntniss der Ptomaine
in
Gerichtlich-chemischer Beziehung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität
zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

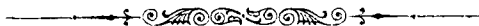
von

F. Gräbner,

Estonus.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. F. Hoffmann. — Prof. Dr. A. Vogel. — Prof. Dr. G. Dragendorff.



Dorpat.

Druck von Schnakenburg's Buchdruckerei.

1882.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Decan: Hoffmann.

Dorpat, den 27. März 1882.

Nr. 120.

D 122487

Beim Scheiden von unserer Hochschule ist es mir eine angenehme Pflicht, allen meinen verehrten Lehrern für die vielfache Anregung und Belehrung, die ich von ihnen erhielt, zu danken. Insbesondere aber bitte ich Herrn Prof Dr. G. Dragendorff meinen wärmsten Dank für die liebenswürdige Förderung und Unterstützung bei dieser Arbeit entgegenzunehmen.

Einleitung.

Es sind noch nicht zwei Decennien her, dass die ersten Nachrichten über die Existenz alcaloidähnlicher Fäulnisproducte in die Oeffentlichkeit drangen und die Sicherheit bedrohten, welche dem Gerichts-Chemiker in der Diagnose der vegetabilischen Alcaloide durch die Fortschritte der Chemie und namentlich durch die von Stas aufgestellte, von Otto weiter ausgeführte Methode gegeben zu sein schien. Seitdem tauchten von Jahr zu Jahr immer mehr ähnliche Angaben auf, bis neuerdings mehrere sensationelle Giftmordprocesse in Deutschland (Krebs-Brandes) und Italien (Gibbone, Sonzogna) die weitgehendste Aufmerksamkeit, erregten. In ihren Superarbitrien gelang es R. Otto einerseits und Fr. Selmi andererseits in den betreffenden Fällen die Abwesenheit eines von den ersten Experten supponirten vegetabilischen Alcaloides und die Existenz von Fäulnisproducten mit alcaloidähnlichen Reactionen, welche zu diesen schwerwiegenden Verwechselungen Anlass gegeben hatten, darzuthun.

VI.

Die italienische Regierung sah sich in Folge dessen genöthigt, eine besondere Commission zur Erforschung dieser Substanzen niederzusetzen, und wählte Prof. Fr. Selmi in Bologna zum Praesidenten derselben. Letzterer hat nun in einer Reihe von Schriften seine Untersuchungen veröffentlicht.

Wenn auch Fr. Selmi das grosse Verdienst nicht bestritten werden kann, dass er einerseits durch seine experimentellen Arbeiten nach der Methode von Stas-Otto manches Licht über die bisher noch sehr dunklen chemischen Eigenschaften dieser Cadaveralkaloide oder Ptomaine, wie er sie nannte, gebracht hat und dass er andererseits in einer Reihe von Fällen (Annahme einer Vergiftung mit Delphinin, Atropin, Morphin, Coniin) differentialdiagnostische Merkmale gegeben hat, so giebt er doch selbst zu, dass er kein allgemeines Verfahren zur Isolirung und Bestimmung der Alcaloide kenne, welches jede Verwechslung unmöglich mache.

Wie erwähnt, stützte sich Selmi auf die Anweisung von Stas-Otto, d. h. er benutzte vorzugsweise Aether sulf. zur Ausschüttelung aus saurer und alkalischer Lösung. Er glaubte, das Heil liege nicht in einer Aenderung der Ausschüttelungsflüssigkeit, — denn Amylalcohol und Chloroform geben nach ihm noch schlimmere Resultate, — sondern suchte in allen, in Frage kommenden Fällen durch prägnante Specialreactionen auf dem Wege der Exclusion, und darauf erst der Affirmation zu helfen.

VII.

Dem gegenüber hielt Prof. Dragendorff¹⁾ es für geboten, dass eine Anzahl von Untersuchungen nach seiner Methode, d. h. mit Petrolaether, Benzin und Chloroform als Ausschüttelungsflüssigkeiten aus saurer und alcalischer Lösung, mit Leichentheilen aus verschiedenen Stadien der Fäulniss unternommen würde und hatte die Freundlichkeit, mir dieselben zu übertragen.

Ehe ich nun zum Detail meiner Arbeiten übergehe, möchte ich ausdrücklich hervorheben, dass ich in erster Linie die practische Seite der Frage ins Auge gefasst habe, das heisst, zu bestimmen versuchte, welche Reactionen durch die Ptomaine mit den gebräuchlichen Reagentien erhalten werden und ob die Ptomaine bei stricter Befolgung der Dragendorffschen Methode zu Verwechselungen Anlass geben könnten, dass ich daher eine Untersuchung der chemischen Constitution der Ptomaine, so wünschenswerth eine solche ist, als nicht in den Rahmen meiner Arbeit gehörig betrachtete, und ihr physiologisches Verhalten, nur so weit es differentialdiagnostisch in Betracht kam, berücksichtigte.

1) In der „Gerichtlich-chemischen Ermittlung von Giften etc., St. Petersburg, Schmitzdorff, pag. 153 hebt Verf. ausdrücklich hervor, dass einen Hauptvorteil der von ihm proponirten Ausschüttelungsflüssigkeiten der Umstand bilde, dass dieselben keinen alcaloidähnlich reagirenden, zu Verwechslung mit veget. Alcaloiden Anlass gebenden Körper isoliren.

Literatur.

Bence Jones und Dupré waren die Ersten, welche 1866 gemeinschaftliche Beobachtungen über die Bildung eines alcaloidähnlichen Stoffes beim Fäulnisprocess menschlicher Leichen machten¹⁾: Sie gewannen ihn aus alcalischer Aetherausschüttelung, namentlich aus der Leber, und nannten ihn, weil er in schwefelsaurer Lösung dem Chinin ähnlich fluorescirte, animalisches Chinoidin; die Gruppenreagentien Jodquecksilberkalium, Phosphormolybdänsäure, Gold u. Platinchlorid gaben positive Resultate.

Darauf fanden Rörsch und Fassbender²⁾ bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung, nach Stas-Otto, in der Leber, sowohl durch saure, als alcalische Aetherausschüttelung einen Körper der dem Digitalin ähnelte (Vide Tabelle I a).

Ein Parallelversuch mit frischer Ochsenleber ergab gleiche Resultate.

1) Pharmaceutische Centralhalle XVI Nr. 10 und *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1866 p. 348. Referat: L. Liebermann: Beiträge zur forens. Chemie etc. Ber. d. d. chem. Gesellsch. IX p. 150.

2) Ber. d. d. chem. Gesellsch. VII p. 1064.

Anmerk. Die mit einem * bezeichneten Quellen waren mir nicht zugänglich, in diesen Fällen füge ich das mir bekannte Referat hinzu.

In demselben Jahre berichtete W. Schwanert¹⁾ über ähnliche Beobachtungen gelegentlich einer gerichtl.-chemischen Untersuchung, auch er machte Controlversuche und zwar mit den Abdominalorganen einer Leiche, die 16 Tage bei 30° und bei Luftzutritt der Fäulniss ausgesetzt waren; er bekam stets dieselben Resultate (Tabelle I b). Aus frischen Leichentheilen konnte er keinen alkaloidähnlichen Körper isoliren.

Gleichzeitig theilte Hager in dem von ihm redigirten Blatte²⁾ mit, dass Marquardt schon 1869 mehrmals alcaloidähnliche Körper isolirte, die am Meisten mit Coniin Aehnlichkeit gehabt hätten, er habe es unterlassen, seine Beobachtungen zu veröffentlichen, weil Sonnenschein aus demselben Untersuchungsobject keinen alcaloidähnlichen Körper isoliren konnte. Hager selbst stellte Versuche an, konnte jedoch nur die alcaloidische Natur der von ihm isolirten Substanz durch einige Reactionen bestätigen; er meint, es mit einem Gemisch von Amylamin und Caprylamin zu thun gehabt zu haben und nennt den Stoff Septicin, ohne deshalb eine Identität mit dem von Bergmann isolirten Stoff andeuten zu wollen. L. Liebermann³⁾ fand bei der gerichtlich-chemischen Untersuchung eines schon ziemlich faulen Magens durch alcalische Aetherausschüttelung im Verdunstungsrückstand eine Coniin ähnliche Substanz (Tab. I c); es fehlte jedoch der charakteristische Coniingeruch. Parallelversuche mit unverdächtigen faulen Leichentheilen ergaben ähnliche Resultate.

Durch die obigen Erfahrungen wurden Zuelzer und Sonnenschein⁴⁾ zu experimentellen Studien angeregt. Sie benutzten Macerationsflüssigkeit aus dem anatomischen Institut

1) Ber. d. d. chem. Gesellschaft VII p. 1322.

2) „Ueber das Septicin.“ Pharmaceut. Centralhalle XVI Nr. 8.

3) Ber. d. d. chem. Gesellschaft IX. p. 152.

4) W. Zuelzer: „Studien über putride Intoxication.“ Archiv für experimentelle Pathol. und Pharmacol. VIII p. 133.

und faulendes Muscelfleisch, das sie sechs Wochen bei Luftzutritt am Ofen maceriren liessen und erhielten das Fäulniss alcaloid aus alcal. Aetberausschüttelung (Tab. I d).

Eine gewisse Berühmtheit erhielt in Deutschland der Process Krebs-Brandes (Herbst 1879)¹⁾ indem die Experten aus den Leichentheilen (Sect. 2 Tage p. mort.) der B. neben Arsen einen dem Nicotin und Coniin sehr ähnlichen, jedoch mit keinem bekannten vegetabilischen Alcaloid zu identificirenden Stoff isolirten und in Uebereinstimmung mit dem Obergutachten Otto's für ein Fäulnissalcaloid erklärten.

Aus Theilen zweier Leichen, welche zehn Tage nach der Beerdigung exhumirt wurden, hat van Gelder²⁾ ein Alcaloid gewonnen. Er erhielt es reichlicher aus der Leber und den Nieren, als aus dem Magen und Darm, gar nicht aus dem Blut. Den Rückstand des alc. Aethers nahm er mit aq. dest. auf und erhielt dann die in der Tab. II a angegebenen Reactionen. Eine Behandlung des Rückstandes mit salzsaurem Wasser ergab negative Resultate. Hieran schliesst sich eine Bemerkung Reichardt's³⁾ der bei einer Untersuchung auf Blausäure — letztere war noch zwei Monate nach dem Tode nachweisbar — einen alcaloidähnlichen Körper fand, dessen Quantität nur eben hinreichte, um, ausser dem positiven Resultat der Gruppenreagentien, durch die negativ ausfallenden Specialreactionen die vegetab. Alcaloide auszuschliessen.

Von französischer Seite sind es namentlich Bronardel und Boutmy,⁴⁾ welche über mehrere Erfahrungen auf dem

1) Dr. J. Otto: „Anleitung zur Ausmittlung von Giften.“ 5. Auflage. bearbeitet von Dr. R. Oito.

2) *Nieuw Tijdschr. voor de Pharmacie in Neederl. 1878 p. 275 Referat: „Jahresbericht über den Fortschritt der Pharm. etc.“ v. Dragendorff 1878. und Archiv für Pharmacie 1879 XIV p. 331.

3) Archiv für Pharmacie XIX p. 207.

4) Annales d'Hygiène publique et de médecine légale III. Serie, Tome IV p. 335.

uns interessirenden Gebiete berichten. Zu den in Tab. II e, f, g gegebenen Details möchte ich auf die interessante Analogie zweier Fälle mit ähnlicher Todesart hinweisen, welche eine gemeinsame Rubricirung gestattete (f d und β): die von dem Tode bis zur Section verflossene Zeit war leider nicht angegeben. Tab. II h betraf ein Individuum, welches nach dem Genuss einer faulen, farcirten Gans ¹⁾ gestorben war; sowohl aus den Organen der Leiche als aus den Resten der Gans liess sich ein Fäulnissalcaloid mit den beschriebenen Reactionen isoliren, welches dem Coniin sehr ähnelte. Bemerkenswerth ist ein anderer, nicht in die Tabelle aufgenommener Fall: Tod durch CO Vergiftung — ein Monat nachher die Section, bis zu welcher die Leiche in gefrorenem Zustande aufbewahrt wurde; die sofortige chemische Untersuchung der Organe ergab negative, die nach einer Woche wiederholte — positive Resultate (H_2SO_4 wirkte bräunend; Mayers R. praecipitirte; Jodsäure und Ferricyankalium wurden reducirt.)

Alle bisher besprochenen Fälle bezogen sich auf Leichenalcaloide, die mit Aether aus alcalischer, oder, seltener saurer Lösung extrahirt, d. h. nach der Methode von Stas-Otto gewonnen wurden.

Wenden wir uns nun zu denjenigen Untersuchungen, die sich an die von Prof. Dragendorff vorgeschlagene Methode ²⁾ halten, oder wenigstens anlehnen, so finden wir

1) Dem Referenten des „Archiv der Pharmacie“ Band XVI Heft VI) -Bl-, der, nebenbei bemerkt, consequent aus dem Namen Brouardel-Brouardie macht, passirte, das Malheur, die Worte oie und oeuf zu verwechseln; er tischt seinen Lesern daher die Staunen erregende Nachricht auf, dass 12 Personen nach dem Genuss eines Eies schwer erkrankten und eine von denselben sogar daran gestorben sei.

2) Prof. Dr. G. Dragendorff: „Die gerichtlich-chemische Ermittlung der Gifte etc. St. Petersburg 1876 p. 141 und ff.

eine Angabe von Spica¹⁾, der das in eitrig Degeneration übergegangene Exsudat in die Bauchhöhle einer Frau (gravidit extract.) untersuchte, (vide Tab. III. a, b, c, d.). Verf. hat jedoch die saure Flüssigkeit nur mit Benzin ausgeschüttelt und ohne den Verdunstungsrückstand des letzteren untersucht zu haben, ist er nach Alcalisirung der Flüssigkeit direct zur Benzin-ausschüttelung übergegangen.

Köbrig's²⁾ experimentell vorgenommene Vergleiche der einzelnen Ausschüttelungsflüssigkeiten ergaben, dass Petrolaether und Benzin nichts von dem Fäulnissalcaloide (Verf. nimmt nur eins an) aufnehmen, während Chloroform einen Körper isolirte, dessen Characteristica aus der Tab. III e ersichtlich sind; er hält denselben für ein intermediäres Product der stickstoffhaltigen Verwesung und bekommt ähnliche Substanzen durch saure und alcalische Amylalcoholausschüttelungen. Da die Aehnlichkeit mit Morphin in der Reductionskraft und Fröhde'schen Reaction, wenn auch dagegen andere Reactionen beim Fäulnissalcaloide nicht eintrafen, auffallend sei, so schlug Verf. vor, eine Behandlung mit Amylalcohol den sonstigen sauren Ausschüttelungen folgen zu lassen, um alle Leichenalcaloide zu entfernen, so dass dann die spätere alcalische Amylalcoholausschüttelung nur das etwaige Morphin isoliren würde. Um bei Chloroformausschüttelungen Fehler zu vermeiden, sei es nöthig, in Aether unlösliche Salze des vegetab. Alcaloides zu bilden, von denen dann das Fäulnissalcaloid durch Aether zu trennen sei.

1) Fr. Spica „Ueber einige im lebenden Thierorganismus aufgefundene Alcaloidkörper.“ Gazz. chimieital. X Referat: Ber. d. d. chem. Gesellschaft XIV 274.

2) Dr. A. Köbrig: „Zur Kenntniss des Fäulnissalcaloides“ Chemiker-Zeitung V p. 196.

Schliesslich berichtet G. Dragendorff¹⁾ selbst über eine gerichtlich-chemische Untersuchung, die bei Bearbeitung des Verdunstungsrückstandes der sauren und alcalischen Ausschüttelungsflüssigkeit allgemeine Alcaloidreactionen abgab, (10 Tage nach dem Tode.), dieselben liessen nicht auf eine bestimmte Pflanzenbase schliessen und erweckten daher die Vermuthung, dass sie durch ein Fäulnisproduct verursacht seien. Am meisten ähnelten die Reactionen denen des Morphin, Narcein etc., doch konnten letztere, abgesehen von einigen hier nicht eingetroffenen Specialreactionen, schon deshalb nicht vorliegen, weil die vorhergehende Benzin- und Petrolaetherausschüttelung negative Resultate abgaben. — Bisher habe ich jede mir zugängige Publication über Ptomaine hier anführen und die betreffenden Reactionen tabellarisch zur leichteren Uebersicht ordnen zu müssen geglaubt, weil es mir wünschenswerth zu sein schien, möglichst vielseitige Erfahrungen über diesen Gegenstand vergleichen zu können.

Den vielfachen und ausführlichen Arbeiten Selmi's²⁾ gegenüber muss ich auf ein derartiges Verfahren verzichten. Seine im Jahre 1872 beginnenden und bis in die jüngste Zeit fortgesetzten Untersuchungen lassen sich nicht in wenigen Zeilen wiedergeben. In der deutschen Litteratur haben wir zum Theil recht ausführliche Referate in den Arbeiten von

1) Prof. G. Dragendorff: „Beiträge zur gerichtlichen Chemie etc.“ pag. 293

2) Prof. Fr. Selmi: „Sulle Ptomaine od alcaloide cadaverici e lore importanza in tossicologia.“ Zanichelli, Bologna, 1881.
 „Di alcuni prodotti volatili“ etc. Gazz chim. ital VI p. 468.
 „Sulle Ptomaine etc.“ Atti dei Lincei Vol 11. 1878.
 „Alcaloidi venefici e sostanza amiloide d'all Albumine in putrefazione“ Atti dei Lincei Vol 11. 1878.

Schiff¹⁾ und Husemann²⁾. Namentlich letzterer hat mit specieller Berücksichtigung Selmi's eine eingehende Schilderung des auf dem Gebiete der Fäulnissalcaloide bisher Geleisteten gegeben.

Die Grundprincipien, welche Selmi als leitende angesehen wissen will bei Anstellung einer Untersuchung auf veget. Alcaloide, habe ich in der Einleitung bereits angedeutet. In dem Folgenden werde ich mir noch öfter erlauben, auf seine Beobachtungen zum Zweck einer Vergleichung mit den meinigen zu recurriren; hier möchte ich nur bemerken, dass die in der Tab. IV a, b, c, d, zusammengestellten Reactionen seinem, an erster Stelle angeführten Werke entnommen sind, in welchem er die bisherigen Resultate seiner Arbeiten niedergelegt hat.

Mit allen diesen aus faulenden Leichentheilen erhaltenen alcaloidähnlichen Producten scheinen die von verschiedenen Seiten berichteten Intoxicationen mit faulen Würsten, Fischen Büchsenfleisch etc. in einem gewissen Zusammenhang zu stehen, doch wurde in den betreffenden Fällen theils gar keine chemische Untersuchung auf Alcaloide angestellt, theils ergab dieselbe negative Resultate.

Andererseits haben Brugnatelli und Zenoni³⁾ aus verschimmeltem Mais nach der Methode von Stas-Otto eine weisse, unkrystallinische, in Wasser unlösliche, leicht alcalisch reagirende, in Alcohol und Aether lösliche Substanz

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI, p. 142.
 ibid. VIII, p. 196.
 ibid. IX, p. 198 und 151.

2) Archiv für Pharmacie 1880, 3. Reihe, Band XIII, p. 169.
 ibid. 1881, " " XIV, p. 187.
 ibid. 1881, " " XVI, p. 327.
 ibid. 1881, " " XVI, p. 415.

3) *Gazz. chemical. ital. VI 240. Referat Ber. d. d. chem. Ges. IX p. 1437.

dargestellt, welche in schwefelsaurer Lösung nach Zusatz von Oxydantien eine blauviolette Farbe — dem Strychnin ähnlich — bekam. Nach Lombroso sollen die toxischen Eigenschaften des verdorbenen Mais nicht von dem in demselben gefundenen Pilzmassen, sondern ebenso, wie die strychninähnlichen, chemischen Eigenschaften von dem Ranzigwerden des in demselben enthaltenen fetten Oeles abhängen. Durch die von Coeyteaux ¹⁾ angestellten Experimente wurde diese Angabe bestätigt. Letzterer gewann aus faulem Mais eine ölige oxtanisch wirkende Masse, welche bei weiterer Purification und Ausschüttelung mit Aether einem Körper mit folgenden Alcaloidreactionen ergab: Pikrinsäure, Goldchlorid, Brombromwasser, Tannin und Jodjodkalium gaben Praecipitate, Platinchlorid und Kali bichrom zeigten keine Reaction.

Andere Autoren weichen dagegen sehr ab von diesen Resultaten in Bezug auf das im faulen Mais wirksame Princip, so erhielt es Pellagio krystallisirt, und hielt es für identisch mit Strychnin; Berthelot hielt es für ein Glycosid und gab keine Aehnlichkeit mit Strychnin zu u. s. w. Kurz die Frage der vegetabilischen Fäulnissalcaloide ist noch weniger aufgeklärt als die der animalischen.

Wenn wir uns nun zu den Arbeiten Morrigia und Battistinis ²⁾ welche sich ausschliesslich auf die Untersuchung der physiologischen Wirkung der Fäulnissalcaloide beschränken, übergehn, so geschieht es hauptsächlich, um das verschiedene Verhalten der von ihnen meist nach der Methode Stas-Otto angewandten Ausschüttelungsflüssigkeiten zu constatiren. Das Untersuchungs-

1) Repertoire de Pharmacie, Tenn VIII., 18 0, pag. 407.

2) A. Morrigia e Battistini. „Sulla velenosita naturale dell' estratto dei cadavero umano“, Atti dei Lincei II. Serie, Vol. III. 1874.

„ „Seconda serie di spiriënze sulla velenosita“
etc., Atti dei Lincei, Ser. II., Vol. IV.

material verschafften sich die Verff. dadurch, dass sie in Hautlappen eingehüllte Leichentheile, verschieden lange in der Erde vergraben, der Fäulniss aussetzten. Mit Aether sulf. bekamen sie selbst bei unvollständiger Purification der isolirten Substanz und bei Bearbeitung verhältnismässig grosser Quantitäten von Leichentheilen kein positives Resultat. Bei Anwendung von Aethylalcohol ergab der mit angesäuertem Wasser aufgenommene Rückstand, Fröschen und Kaninchen subcutan injicirt, Abnahme der Herzfrequenz und Stärke, darauf folgende Herabsetzung der Motilität und Sensibilität, Tod in der Systole. Aehnlich, nur viel constanter und intensiver, war die Wirkung bei Anwendung von Amylalcohol. Die intensiv toxischen Erscheinungen des letzteren selbst bei mehrmaliger Purification, fielen besonders gegenüber dem Aether auf, als beide successive in der ersten Versuchsreihe angewandt wurden. Verff. erklärten sich diesen Umstand dadurch, dass der Amylalcohol mit den fraglichen Substanzen eine höchst giftige chemische Verbindung eingehe.¹⁾

1) Vergleichsweise möge hier die offenbar richtigere Erklärung desselben Symptomencomplexes, welchen man durch Anwendung des Verdunstungsrückstandes des Amylalcohols erhält und welcher, beiläufig bemerkt, genau dem von Selmi angegebenen entspricht — gegeben sein, die G. Bergeron und L'Hote (Sur les inconvenients etc. Comptes rendues, Tome XCI, p. 391) anführen: Bei einer Untersuchung auf Morphin erhielten Verff. neben den entsprechenden Reactionen ein der Narcose ganz analoges Vergiftungsbild. Sie nahmen daher frisch purificirten Amylalcohol, schüttelten ihn mit dem zehnfachen Volumen Wasser und injicirten nach Trennung der beiden Flüssigkeiten von der filtrirten, klaren, wässrigen Flüssigkeit 1 ccm. subcutan einem Frosch, wonach absolute Insensibilität, Respirations- und Herzverlangsamung, Pupillendilatation (vorübergehend) und Tod eintrat. Etwas grössere Dosen Kaninchen und Meerschweinchen injicirt, riefen ganz analoge Zustände hervor; nach vollständiger Narcose traten convulsivische Zuckungen, dann allmählich Erholung ein. Spätere Versuche mit dem, den Amylalcohol verunreinigenden Butylalcohol ergaben Convulsionen und Tetanus. Es liessen sich also obige Stoffe nicht völlig vom Wasser trennen und riefen dadurch die Symptome hervor.

Weber, Billroth, Bergmann und seine Schüler haben auch nur das physiologische Verhalten der von ihnen isolirten Substanzen aus faulenden Vegetabilien und Leichen untersucht. Diese Arbeiten können wir hier mit um so mehr Recht übergehen, als die betreffenden Autoren sich nicht im Geringsten an die Anwendung der uns beschäftigenden Ausschüttelungsflüssigkeiten, geschweige denn an eines der bei gerichtlichen Untersuchungen üblichen Verfahren banden. Ueberdiess gab Dragendorff ausdrücklich an¹⁾, er habe diejenigen Flüssigkeiten, welche Bergmann zu seinen Experimenten benutzte und die aus faulem Blut dargestellt waren, mit Petrolaether, Benzin, Chloroform und Amylalcohol aus saurer und alcalischer Lösung bearbeitet, auch darauf untersucht, ob sie in ihren Wirkungen dem Curarin gleichen und negative Resultate erhalten.

1) „Ermittelung der Gifte“ pag. 174.

Tab. I (Methode Stas-Otto).

	a. Rörsch u. Fass- bender.	b. Schwanert.	c. Liebermann.	d. Zuelzer u. Son- nenschein.
Untersuchungs- object.	Faulende Leichen- und frische Ochsen- leber.	Faulende Leber, Nieren, Magen.	Magen sammt Inhalt (faulend).	Muskel, in Wasser macerirt.
Ausschüttelg.	Aether (sauer u. alc.)	Aether (alcal.)	Aether (alcal. u. sauer)	Aether (alcal.)
Rückstand :	amorph, nicht bitter schmek- kend	flüssig, flüchtig; widerl. schmek- kend	harzig, bräunl., in aq. löslich, saurer Geschm.	schmierig brnl. Masse mit ein- gestr. Kryst.
Tannin.	weiss. Praecipitat	allm. Trübung	weisse Fällung	weisse Fällung.
Goldchlor.		blaugelb. Praecip.	} undeutliche } Reaction	gelb krystallin.
Platinchlor.	gelbl. Praecip.	schmutzig gelb (6seit. Sternchen)		
Jodjodk.	gelbb. Praecip.	hellbraun	gelbbraun — dunkelbraun	kermesbraun.
Fröhde's R.		prachtvoll blau, später grau		
Phosphor- molybd.	gelb. Praec. b. Er- wärm. grün, mit Amm. blau	gelbes Praec. mit Amm. blau	gelbe Fällung	stark, gelb — flockiger Niederschlag.
H ₂ SO ₄		schmutzig braun- gelb, erwärmt unverändert	farblos, dann schwach röthl. violette Farbe	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		röthlich braun, dann grasgrün.		
HNO ₃		gelb	gelbe Flecke n. d. Verdunsten	
ClH		zerfliessl. weisse Nadeln		
HgCl ₂		weiss, krystalli- nisch	weisse Trübung	käsige weisses Praecipitat
Chlorwasser			starke weisse Fällung	
Kaliumqueck- silberjodid		schmutzig weiss		
Phys. Exper.			per tract. intest. hatten mehrere Decigr. bei Tauben keinen Effect.	intravenös: Herzfrequenz gesteigert. Elect. Vagus- reizung ruft Herzverlang- samung hervor Mydriasis bei localer Appli- cation.

Tab. II (Methode Stas-Otto).

Untersuchungs- object.	e.	f.	g.	h.
	v. Gelder.	Brouardel und Boutmy.		
	Leber, Niere, Magen und Darm einer exhumirten arsen- haltigen Leiche.	a. Leiche (Tod durch Asphyxie. b. Leiche (Tod durch Blausäure.	Wasserleiche (18 Monate).	Theile einer fau- len Gans und Leichentheile.
Rückstand:	braunes Extract		alcalisch	alcalisch, flüchtig, Maueschamgeruch.
Tannin	weisses Praecip.	weisses Praecipit. a. negativ		weisses Praec.
Goldchl.	braunes Praecip.	gelblichweisse Praecipitate		violettes Praec.
Platinchl.	braunes Praecip.	negativ		
Jodjodkal.	braunes Praecip.	kermesbraun		kermesbr. Präc.
Fröhde's R.		negativ		orangeroth.
Phosphormo- lybdäns.	gelb. Niederschl.	a. weisses Praec. b. nicht angegeb.		
H ₂ SO ₄	beim Erwärmen gelb gefärbt	a. violett (beim Erwärmen) b. violettbraun (kalt)	farblos — er- wärmt violette Nüance	
H ₂ SO ₄ + Kali bichromat		intensiv grün		kein Geruch v. Buttersäure.
HNO ₃	beim Erwärmen gelb	goldgelb		
ClH			kirschroth beim Erhitzen	farblos.
HgCl ₂	weisses Praecip.	negativ		
HgJ ₂ + 2KJ	weisses Praecip.			
Chlorwasser	weisses Praecip.			
Mayer's R.		gelbe Praecipit.	reichl. Praecip. sofort. Reduct.	
Ferricyank.		wird reducirt		
Jodsäure		a. reichl glb. Präc. b. negativ		
Pikrinsäure		weisse Praecipit., Reduction des Silbers		
Arg. nitr.				
H ₂ SO ₄ + BaH ₂ O ₂			ziegelroth, er- wärmt violett	
Eisenchlorid		negativ		
Jodjodw.		braune Praecip.		
Physiol. Expe- rim.		b. Frosch subcut.: Motilitätsstö- rungen, Herzschlag ver- langsam — Lähmung — Tod	b. Frosch subc.: nicht giftig	b. Frosch subc.: nicht giftig.

Tab. III. (Methode Dragendorff.)

Untersuchungs- object	F. r. Spica				e. Köbrich.	f. Dragendorff.
	a. Benzin (alcal.)	b. Chloroform (alc.)	c. Amylalkohol (alc.)	d. Chloroform (nach der Enttrocknung).		
Ausscheidung:					e. Chloroform (alc. u. sauer).	f. Amylalkohol.
Untersuchungs- object	In Degeneration übergegangenenes Blut aus der Peritonealhöhle.					
Rocketand:	2 Basen, ein amorphes und ein krystallini- sches Acetat	ölige Base, die ein kryst. Chlorhydrat bildet	rohbrauner Niederschl.	amorphe Base	bräunliche, alcalesche in Aether lösliche Masse	bräunlich, amorph.
Jodiodkal.	rohbraun, amorph, später bündel. Nadeln			ziegelroth im Ueber- schuss löslich	rohbraune Trübung	Trübung
F-Ohde's R.					violett	rohlich — bläulich blau — grün
Phosphormolyb- dänsäure	reichl. krystall. Nieder- schlag mit Amm. blan				schmutzig gelb. Nie- derschl., allm. grün	
H ₂ SO ₄	farbl. Lösung	farbl. Lösung	grünblau	hellbräunend gelbroth — gelbgrün — smaragdgrün		rohbraun
H ₂ SO ₄ + Kali bichromat.	smaragdgrün	rothgelb				
Hg-Cl ₂	allm. eine weisse theils kryst. Fällung	amorphe, weissliche Fällung				
Kaliumnec- k-silberiodid	gelbe Fällung	weissgelblich	weissröthlich amorph.	käsige amorphe weiss. Niederschl.	bräunlicher Nieder- schlag	Trübung
Ferrieyank.					wird reducirt	
Jodsäure					wird reducirt	
Pikrinsäure						
Physiol. Experim.:	schwach giftig	schwach giftig		Frischen subcutan applicirt. Vermehrte Respira- tion. Dilatirte Fe- pulle. Tod nach 40 Minut. Herzschlag dauert 30 Minuten fort.		Trübung Subcutan injectirt. obem Froch: Verlangsamung d. Herzthätigkeit und vorübergender Stillstand des Her- zens. Das Thier erholt sich.

Tab. IV. (Methode Stas-Otto.)

	S e l m i.			
	a.	b.	c.	d.
Ausschüttelungs- flüssigkeit.	Aether (sauer).	Aether (alcal.)	Chloroform (alc.)	Amylalc. (alc.)
Tannin	} Praecipitat.	Praecipit. in 2 Krystallform.	krystallinisches Praecipitat	rothbraunes Praec. m. zer- gehend. Kryst. gelbl. Praecip. weiss. Praecip.
Jodjodwasserst.				
Goldchlorid	} violettroth	Praecipitat weisses Praec. violett oder dunkelblau	röthliche Farbe	
HgCl ₂				
Phosphormolyb- dänsäure	} violett	violett od. gelb- braun, violett durchschein.		
Acid. sulf. conc. (erwärmt)				
H ₂ SO ₄ + Kali bichromat	} Reduction	allm. in Grün übergehend	Reduction	Reduction
Jodsäure				
Jodsäure + Schwefelsäure + Soda	} rosenfarbenes Salz	violett		
Salpetersäure				
Salzsäure + Schwefelsäure	} gelb (beim Er- wärm. stärker)	Veilchenf. mit Weissdornger. roth (bleibend)	wie bei H ₂ SO ₄	schwachgelb.
Acid. sulf. + Brom.				
Fröhde's Reag.	} schwach vio- lett	gelbbr. — viol. oder gelb	roth	
Eisenchlorid				
Salzsäure	} Trübung	schwach viol. b. Stehnl. dentl. beim Erwärmen Veilchenfarbe		rostfarbenes Praecipitat.
Phosphorsäure (dilut.)				
H ₂ SO ₄ (dilut.)	} violett, in gelb übergebend (u. n. Weissdorn riechend)	violett; umge- rührt schwarz werdend		
Kaliumplatin- cyanid				
Kaliumsilber- cyanid	} Praecipitate, jedoch nur selten			
Platinchlorid				
Saures chroms. Kali				

Da, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, die meisten Beobachtungen von Ptomainen an Leichen gemacht wurden, die bald längere, bald kürzere, Zeit begraben gewesen waren, also sich in verschiedenen Stadien der Fäulniss befanden, so suchte ich ähnliche Untersuchungsobjecte zu erhalten, die dadurch, dass ich sie verschieden lange Zeit einem stärkeren oder geringeren Zutritt der atmosphärischen Luft bei gleichbleibender Temperatur aussetzte, denjenigen Fäulnissgraden entsprechen sollten, welche wir gewöhnlich an Leichen finden, die zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen Anlass geben.

Zu dem Zweck wurden in einem grösseren heizbaren Raume, dessen Temperatur beständig auf c. 10° R. erhalten wurde, zwei Holzkisten aufgestellt:

1) Eine grössere Kiste A. Dieselbe war 85 cm. lang, 60 cm. breit, 50 cm. hoch; sie wurde mit feuchtem, groben, rothen Sand angefüllt, und in dem Sande wurden vier kleine Kästchen, dicht aneinandergelchnt, in der Weise vergraben, dass zwischen ihnen und den Wänden der Kiste sich nach allen Seiten eine c. 18 cm. breite Sandschicht befand. Jedes der kleinen Kästchen bestand aus 5 mm. dicken Brettern und war 23 cm. lang, 18 cm. breit, 9 cm. hoch.

In diese Kästchen wurden die Leber, Milz, Nieren und Theile der m. pectorales von der Leiche eines 21 an. alten, den 15. November an Epilepsie verstorbenen Individuum, welches längere Zeit vor dem Tode nur Bromkali therapeutisch erhalten hatte, in folgender Weise vertheilt.

- a) Die Hälfte der Milz, die Hälfte einer Niere, ein Viertel der Leber, einige Unzen von der Musc.
- b) desgl.
- c) Die Hälfte einer Niere, ein Viertel der Leber, etwas von den Musceln.
- d) wie bei c.

2) Eine zweite, etwas kleinere Holzkiste B., deren Länge 65 cm., Breite 35 cm., Höhe 55 cm. betrug, wurde in ähnlicher Weise mit Sand gefüllt und in denselben vier Kästchen die ebenso gross, wie die mit a, b, c, d, bezeichneten, waren, vergraben, nachdem sie mit einer c. 2 cm. dicken Lehm-schicht fest umkleidet worden waren. In diese Kästchen waren die gleichen Abdominalorgane und das Hirn einer Leiche vertheilt, die einige Stunden vorher zur Section gekommen war. Das betreffende Individuum war 42 Jahre alt, an Pyobneumothorax 36 Stunden vor der Section gestorben und war mit acid. mur. dil. innerlich behandelt worden.

Die Vertheilung der Organe geschah in analoger Weise in die mit e, f, g, h signirten Kästchen, nur dass hier das Hirn auch in das mit e bezeichnete Kästchen gethan wurde.

Beide grossen Kisten wurden den 17. November mit ihrem Inhalt gefüllt.

Hiezu kamen

3) zwei Glashäfen, gefüllt mit den Abdominalorganen (Magen, Darm, Milz, Leber und Nieren) der am 8. December secirten Leiche eines den Tag vorher an carcinoma ventriculi verstorbenen Individuum, das in den letzten Tagen einige subcutane Morphiuminjectionen erhalten hatte.

Die Häfen, werden, einfach mit Papier bedeckt, den 9. December in denselben Raum gebracht, in welchem die Kisten placirt waren.

Um auch faulendes Blut auf Leichenalcaloide zu untersuchen, wurde ein grösseres Quantum Ochsenblut in einem einfach mit Papier geschlossenen Kolben und in sechs kleineren je sechs Unzen haltenden, gut verkorkten Flaschen den 11. December zur Fäulniss aufgestellt.

Zu diesen Untersuchungsobjecten kamen ferner eine Anzahl Hühnereier, welche ich seit dem 15. November in gewöhnlicher Zimmertemperatur der Fäulniss überliess, etwa 200 ccm.

Speisebrei, welcher den 8. Januar praeparirt und in verschlossenem Kolben aufbewahrt wurde, eine Portion gekochten Kohls und gekochter Kartoffeln (geschält), welche jede in verkorkten Glaskolben aufbewahrt wurden und schliesslich zwei Portionen Alcohol verschiedenen Alters, die zum Conserviren anatomischer Praeparate benutzt worden waren.

Soviel über die Vorbereitung des Untersuchungsmaterials; ehe ich nun zu den einzelnen, nach verschiedenen Zeiträumen vorgenommenen Untersuchungen übergehe, mögen hier einige Bemerkungen über den Modus der eingeschlagenen Untersuchung Platz finden, um spätere Wiederholungen zu ersparen.

Selbstredend schloss ich mich in den meisten Fällen dem von Prof. Dragendorff in seiner Ermittlung der Gifte gegebenen Schema an, was die Bearbeitung der Untersuchungsobjecte bis zu den Ausschüttelungen und die von ihm constituirte Reihenfolge der letzteren anbetrifft. Um jedoch die Natur der mit den Ausschüttelungsflüssigkeiten isolirten Substanzen näher zu bestimmen und um sie mit Selmi's Ptomainen vergleichen zu können, benutzte ich stets die von diesem Autor zur Bestimmung der Ptomaine empfohlenen Reagentien, nämlich zu den sog. Gruppenreactionen: Goldchlorid, Platinchlorid, Jodjodkalium, jodhaltigen Jodwasserstoff, Pikrinsäure, Tannin und zu den Farbenreactionen: Concentrirte Schwefelsäure (kalt und schwach erwärmt), Schwefelsäure + Kali bichrom., Schwefelsäure + Brom., Salzsäure, Fröhde's Reagens und Salpetersäure. Hierzu kam das von Bouthmy und Brouardel neuerdings empfohlene Ferricyankalium mit Eisenchlorid.

Erst im weiteren Verlauf meiner Arbeit sah ich mich durch die gewonnenen Resultate veranlasst, dem Dragendorff'schen Schema auch in soweit zu folgen, als ich die

für die Alcaloide und Glycoside gegebenen einzelnen Reactionen berücksichtigte.

Zur Ansäuerung des nöthigenfalls zerkleinerten Materials wurde stets ein letzterem gleiches Volumen schwefelsäurehaltigen Wassers genommen, welches ich erhielt, indem ich auf 10 ccm. aq. destill. einen Tropfen Acid. sulph. dilut. (1 : 8) hinzusetzte; der dadurch erzielte Säuregrad war fast stets genügend.

In Bezug auf die Ausschüttelungen habe ich noch hinzuzufügen, dass ich mit jeder Flüssigkeit nur einmal ca. 20 Minuten lang schüttelte, da es mir bei dem reichlich vorhandenen Material nicht auf eine völlige Erschöpfung an den fraglichen Substanzen, sondern auf eine Constatirung der mit den verschiedenen Flüssigkeiten isolirbaren Substanzen ankam.

Der zu untersuchenden Flüssigkeit setzte ich den Petroäther, Benzin etc. meist im Verhältniss von 1 : 4 hinzu.

Die nachherige Trennung beider Flüssigkeiten wurde durch Scheidetrichter, resp., falls das Quantum geringer war, durch Buretten bewerkstelligt und die abzutrennende Ausschüttelungsflüssigkeit direct aufs Filtrum laufen gelassen. Falls sich eine sehr innige, gelatinartige Mischung beider Flüssigkeiten gebildet hatte, wurde die vollständige Filtration trotzdem stets durch die von Prof. Dragendorff für diesen Fall angegebene Manipulation ¹⁾ erzielt; ich erwähne das hier ausdrücklich, weil Selmi neuerdings wiederum zwei complicirte Apparate angegeben hat, um die Trennung der gelatinösen emulsionartigen Masse zu bewerkstelligen.

Im Laufe der Arbeit nahm ich mehrmals Veranlassung, Parallelversuche mit einem Theil des vorhandenen Untersuchungsmaterials nach der Methode von Stas-Otto zu

1) Ermittlung der Gifte. pag. 150.

machen; etwaige Modificationen werden auch bei diesen Fällen, ebenso, wie bei den nach Dragendorff's Methode angestellten Versuchen stets angegeben werden.

I. Versuche mit Leichentheilen.

1) An die Spitze dieser Versuchsreihe möchte ich die Untersuchung einer frischen, am 24. Januar c. zur Section gekommenen Leiche stellen — das betreffende Individuum war an Phthisis pulmon. gestorben und hatte in den letzten Tagen nur indifferente Medicamente erhalten. Die Leber (Muscatnussleber) mit einer Niere, der Magen mit einem Stück des Dünndarms und das Hirn wurden in drei gesonderten Parthien sofort nach der Section nach Dragendorff's Methode in Angriff genommen. Leichengeruch kaum merkbar.

Die Anstellung der Reactionen mit den Verdunstungsrückständen ergab folgende Resultate:

a) Leber mit der Niere.

Petrolaeth. (s.) Benzin (s.) Chlorof. (s.)

React.:

H ₂ SO ₄ . . .	farbl. lösend,		
	später johan-	desgl.	negat.
	nisbeerroth.		

H ₂ SO ₄ + Kalibichr.	braun-grün
Fröhde's Reag.	farbl. grünlich-
	braun-gelb

Anmerk. Folgende Abkürzungen wurden angewandt:

Petrolaeth. (s.) = Ausschüttelung mit Petrolaether aus saurer Lösung.

+ = positive Reaction.

schw. = schwache Reaction. etc. etc.

	Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.:	negat.		negat.
Jodjodkal.	+	} schw.	
Jodjodw.	+		
Ferricyank.	+		
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.			braun-grün.
Fröhde's Reag.			rehbraun-gelblich braun-grün.

b) Magen und Darm.

	Petrolaeth. (s.)	Benzin (s.)	Chlorof. (s.)
React.:	negat.	negat.	negat.
	Petrolaeth. (alc.)	Benzin (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.:	negat.	negat.	negat.

c) Hirn.

	Petrolaeth. (s.)	Benzin (s.)	Chlorof. (s.)
	negat.	negat.	negat.
	Petrolaeth. (alc.)	Benzin (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.:	negat.	negat.	
Goldchl.		} schw.	+
Jodjodk.			+
Jodjodw.			+
Fröhde's Reag.			reh-braun — gelbbraun.
H ₂ SO ₄			bräunend.

2) Den 3. December, also 17 Tage nach der Inhu-
mation, wurde das erste mit **a** signirte Kästchen aus der
Kiste genommen und von dem zerstückelten und durchein-
andergemengten Inhalt 390 gr. nach Dragendorff's
Meth. bis zum Abdestilliren des Alcohols verarbeitet; der
Rückstand in der Retorte wurde in zwei gleiche Theile getheilt:

A. wurde nach der Methode von Stas-Otto behandelt:

Aether sulf. (s.)	Aether sulf. (alc.)
Rückst.: krystallinisch, wavelit-ähnlich, gelblich, eigenth. Geruch	hellgelbbraun, ölig, stark riechend.

React.:

Jodjodw.	+	+
Jodjodkal.	+	+
Goldchl.	+	+
Jodsäure	+	+
Ferricyank.	+	+
Tannin	+	(allm.)	+
Pikrinsäure	+
H ₂ SO ₄		farbl., beim Erwärmen braun	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.	braun
Fröhde's R.		schön blau, bei stärkerem Zusatz d. Reagens schwindend.	

Entsprechend dem Verdunstungsrückstande wurde darauf die wässrige Flüssigkeit mit Kalilauge etc. behandelt und ergab dann nach erneuerter Aetherausschüttelung genau die vorhergehenden Resultate, ausser der Blaufärbung mit dem Fröhde'schen Reagens.

B. der zweite Theil ergab bei weiterer Behandlung nach Dragendorff:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
React. negat.		
Tannin	+	?
Goldchl.	+	
Platinchl.	+	
Pikrins.	+	
Jodjodw.	+
Ferricyank.	+

Fröhde's R. dunkelbraun.
 Salzsäure röthlich braun — schmutzig violett roth
 H_2SO_4 braun
 Petrolaeth. (alc.) Benzin. (alc.) Chlorof. (alc.)
 (mit salzsäurehaltigem
 aq. aufgenommen).

React.:

Tannin weisstreifig
 Pikrins. . . . nadelf. Kryst. . . + +
 Ferricyank. + + (schw.) +
 Jodjodw. +
 Goldchl. + (allmäh-
 lich)
 H_2SO_4 + Kali bichr. braun-grün.

3) Aus der kleineren Kiste wurden den 17. Dec. — demnach einen Monat nach der Vergrabung — das mit f markirte Kästchen entnommen, der Lehmüberzug entfernt, und von dem Inhalt die halbe Niere und das Stück der Leber nach Dragendorff verarbeitet. Die vereinigten Colaturen wurden dieses Mal etwas eingedampft. Die schliesslich der Ausschüttelung unterworfenen, dunkelbraunen, trüben, unangenehm riechende Flüssigkeit betrug 150 ccm.:

Petrolaeth. (s.) Benzin. (s.) Chlorof. (s.)

React.:

Jodjodk. + +
 Jodjodw. + +
 Goldchl. +
 Ferricyank. + +
 Pikrins. +
 H_2SO_4 hell roth braun
 H_2SO_4 + Kali bichr. braun-grün.

NB. Bei den Verdunstungsrückständen des Benzin und Chloroform musste die Lösung vor der Reaction wegen der starken Verunreinigungen filtrirt werden.

Petrolaeth. (alc.) Benzin. (alc.) Chlorof. (alc.)
(mit Salzsäure).

React.

Tannin	Trübung		
Pikrins.	Trübung		
Goldchl.	+	+
Jodjodk.	+	+
Jodjodw.	+	+

Amyl alcohol (alc.)

React.

Goldchl.	}	+ (st.)
Platinchl.		
Jodjodw.		
Jodjodkal.		
Ferricyank.		
Jodsäure		
Quecksilb.-chlorid . .		
Jodsäure		

Fröhde's Reag. blaue Färbung, in ein gelbliches Grün übergehend.

H₂SO₄ farbl., erwärmt bräunend.

4) Aus den mit Papier geschlossenen Häfen wurden den 18. Decemb. — nach neuntägiger Fäulniss — die halbe Leber und eine Niere entnommen und nach Dragendorff verarbeitet.

Auch hier wurde eine Eindampfung der vereinigten Colaturen eingeschaltet. 200 ccm. des Destillationsrückstandes wurden schliesslich den Ausschüttelungen unterworfen.

Petrolaeth. (s.) Benzin (s.) Chlorof. (s.)

React.

Jodjodw.	+	+	+	+
Ferricyank.		+	(allm.)	+
H ₂ SO ₄			schmutzig violett.	braun . .
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.			rothbraun- — grün	braun-grün.
Goldchl.				+
Jodjodk.				+
Salzs.				schmutzig rosa- violettbraun.
Fröhde's R.				braungelbl- grünl. gelbbr.

Petrolaeth. (alc.) Benzin. (alc.) Chlorof. (alc.)

React.

negat.

negat.

Jodjodw.	+
Jodjodk.	+
Ferricyank.	+

Amyl alcohol. (alc.)

React.

Tannin + (schw.)	Fröhde's R . . .	blau, später
Platinchl. . . + (schw.)		schmutzig blau- grün.
Goldchl. . . . +	Salzsäure	schmutzig braun
Jodjodw. . . . +	H ₂ SO ₄ + Brom.	rosenroth (reine Farbe)
Pikrins. . . . +	Salpeters. . . .	schwach gelb.
Jodjodk. . . . +	Jodsäure	+
H ₂ SO ₄ farb- wärmt bräunend.	Ferricyank. . . .	+

5) Den 3. Jan. wurde der Inhalt des Kästchens q (aus der grösseren Kiste) nachdem er 50 Tage der Fäulniss

ausgesetzt gewesen war, macerirt, colirt, und die vereinigten Colaturen in zwei gleiche Theile getheilt, jeder zu 380 ccm.

A. wurde direct mit Alcohol versetzt, nach 24^h der Alcohol abdestillirt und die dunkelbraune, wässrige Flüssigkeit wiederum getheilt: A. wurde nach Dragendorff weiter bearbeitet und ergab:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.: staubartig		
in aq. lösl. stark		
riechend, amorph.		
React.		
Jodjodw.	+	+
Ferricyank.	+	+
Goldchl.	+	
H ₂ SO ₄ farbl. später		
johannisbeerfarben. braun		
Jodsäure	+	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.	braun-grün	braun-grün-braun.
H ₂ SO ₄ + Brom.	rosa	

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
Rückst.		
React.		
Jodjodw.	+) +
Jodjodk.	+) +
Ferricyank.	+) +
HgJ ² + 2JK	+)	
Fröhde's R. schmutzigbraun		
Salpeters. hellröthlich		
H ₂ SO ₄ + Brom. hellrothbräunl.		
	Trübung	wie beim vor.
H ₂ SO ₄ + Kali bichr. braun-grün.		

Phys. Versuche negativ.

A₂ wurde nach Stas-Otto mit Aether behandelt:

	Aether (s.)	Aether (alc.)
Rückst.:	amorph.	stark, amorph.

React.:

Jodjodw.	+	+	} stark.
Ferricyank.	+	+	
Goldchlor.	+	+	
Platinchl.	+	+	

Fröhde's R. . . farbl. — gelbbraune. . blau, bei Zusatz d.

Trübung

Reagens verschwindend.

H₂SO₄ + Kali bichr. . . braun-grün . . wie beim vorig.

H₂SO₄ + Brom. grau-röthl. Trübung. . wie beim vorig.

Jodjodkal. +

H₂SO₄ farblos — bräunl. — hellrosa.

Tannin +

B. wurde, nach Destillation des Alcohols, getheilt und in zwei Parallelversuchen zur Hälfte nach Dragendorff, zur anderen Hälfte nach Heintz' Vorschlag¹⁾ zuerst mit weissem, gereinigtem Bolus auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann mit Benzin, Petrolaether und Chloroform bearbeitet:

Petrolaether (s.) Petrolaether (s.) (nach Heintz.)

Rückst.:	amorph., minimal	} desgl.
React.:	negativ	

Benzin. (s) Benzin. (s.) (nach Heintz.)

Rückst.:

React.:

Goldchl.	+	(schw.)	} ebenso.
Jodjodw.	+	(schw.)	
H ₂ SO ₄		bräunt sich	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		braun-grün	
Ferricyank.	+		
Salpeters.		schwachbräunl	

¹⁾ Heintz: „Ausmittlung der Gifte“ etc. Zeitschrift für anal. Chemie XVI. p. 166.

Jodsäure + (schw.) + (st.)
H₂SO₄ + Brom. graubraune Trübung
 Chlorof. (s.) Chlorof. (s.) (nach H.)
Rückst.: amorphe Körnchen desgl.
React.:
Jodjodw. }
Jodjodk. } . . + desgl.
Ferricyank. }

Der Versuch wurde nicht weiter fortgeführt.

6) Den 18. Januar c. — also zwei Monate nach der Inhumation wurde der Inhalt des Kästchens **g.** zerstückelt, durcheinandergemengt und nach Dragendorff bis zum Beginn der Ausschüttelungen verarbeitet, dann aber in fünf Theile getheilt:

A = 100 ccm., werden, wie gewöhnlich, nach derselben Methode weiter behandelt:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst. amorph., minimal ohne bes. Geschmack.	gelbl. Körnchen	krystallinisch, netz- artig angeordnet.

React.:

Jodjodk.	. . . + (schw.) +	
Jodjodw.	negat. . + (schw.) +	
H ₂ SO ₄	. braun braun.	
Fröhde's R.	. . . röthlichbraun, . . . rehbraun. später grünl. gelbbraun.	

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
Rückst.: amorph.	ölige Tröpfchen.	gelbl. ringförmig amorph.
React.: (mit Salz- säureaether)		
Jodjodk.	+ (schw.) +	
Jodjodw.	+ (schw.) +	
Goldchl.	+ +	

Jodsäure	+	+
Ferricyank.	+		
H ₂ SO ₄		braun,	
Fröhde's R.		farbl., später grün-	
		gelbbraun.	

(Die Salzsäureverbind. des Rückstandes von dem Petrol-aeth. (alc.) zeigt baumförmige und kreuzförmige, schwer flüchtige, einfach lichtbrechende Krystalle.)

Amyl alcohol (alc.)	Chloroformauszug (aus der eingetr. Fl.)
Rückst.: ringf. gelbl. amorph.	krystallinisch.
React.:	
Jodjodk. + (st.)	+
Jodjodw. +	+
Goldchl. +	
Ferricyank. +	+
H ₂ SO ₄ + Brom. goldgelb	Phys. Versuch: Re-
H ₂ SO ₄ + Kali bichr. braun-grün	spirat. von 120 auf 60
Salpeters. . . grünlich gelbl.	(nach 5. Min.) und 56
H ₂ SO ₄ braun	(nach 10. Min.); das
Selenschwefels. gelbl. braun	Thier erholt sich.
Alcoholschwefels. hellbraun.	Phys. Versuch mit
H ₂ SO ₄ braun	einem zweiten Extr.
Fröhde — nicht angestellt.	ergab negat. Res.

Die sauren und alcalischen Benzin- und Chloroform-extracte wurden nach Anstellung obiger Reactionen einer zweimaligen Waschung mit destillirtem Wasser unterzogen und dann die Reactionen wiederholt. Es zeigte sich keine bemerkenswerthe Veränderung, es sei denn, das einige Trübungen weniger stark und einige Farbenreactionen kaum merklich heller ausfielen.

B. = 30 ccm. wurden mit jeder Ausschüttelungsflüssigkeit zweimal bearbeitet, und zwar nicht, wie bisher im Verhältniss 1:4, sondern jedesmal wurde ein der wässrigen Flüssigkeit gleiches Quantum von den Ausschüttelungsflüssigkeiten zugesetzt.

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst:		
minimal, amorph.	amorph., minimal.	krystallin.
React.:		
Jodjodw.	}	+
Jodjodk.		negat. +
H ₂ SO ₄		farbl., später hellbraun.

Fröhde's R. allm. rehbraun.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
React. (mit Salzsäureaether) wie bei A.	negat.	Rückst. amorph. React. Jodjodw. + Jodjodkal. + Fröhde's R. — schw. hellbraun. H ₂ SO ₄ + Kali bichr. — braun — grün.

Amylalc. (alc.)

Rückst.: amorph.

React.:		
Schwefels.	helljohannisbeerroth.	}
Fröhde's R.	blau (vorübergehend)	
Goldchl.	}	Jodjodw.
Jodjodkal.		Ferricyank.
Pikrins.		Jodsäure
+ }		

NB. Zur Erklärung des auffallenden Umstandes, dass bei gleicher Reihenfolge der Ausschüttelungsflüssigkeiten in den Fällen A. u. B., Benzin (s.) hier ganz negative Resultate zeigte, dient, dass der Petrolaether, wie immer, so auch in dem Falle B, aus der Mutterflüssigkeit verunreinigende Massen entfernte, die sich jedoch nicht im Petrolaether fein vertheilten, sondern an der Grenze der beiden Flüssigkeiten absetzten.

C = 50 cem. wurden nach Stas-Otto bearbeitet, und ergaben:

Aether. (s.)	Aether. (alc.) —
React.:	
Tannin	schw. Trübung . Trübung, allm. gelblich
Goldchl.	Trübung, darauf weissblaue Trübung violette Fällung,
Platinchl.	allm. kermesfarb. gelblichweisse Praecip. Niederschlag
Jodjodw.	+ +
Jodjodk.	+ (schw.) +
Pikrins. +
H ₂ SO ₄	röthl. braun . . . braun
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.	braun-grün . . . kaffeebraun-grün
Fröhde's R.	farblose Lösung . hellgrünlich gelb
Salpeters.	gelbbraun
Salzsäure	rosa
Jodsäure	+
Ferricyank.	+ + (stark)

D = 70 cem wurden sofort alcalisirt und mit Benzin ausgeschüttelt.

Rea ct.:	Jodjodkal.	}	+	Jodsäure	+
	Jodjodw.			Fröhde's R.	+ hell gelblich-
	Goldchl.				braun-grün

Nach zweimaliger Waschung des nach Vertheilung auf die Uhrschildchen nachgebliebenen Benzins ergibt eine abermalige Anstellung der Reactionen dasselbe Resultat.

E = 50 ccm. wurden mit Amylalcohol direct geschüttelt; nachdem die wässrige Flüssigkeit alcalisirt worden war, wurde sie wiederum mit Amylalcohol bearbeitet.

Amylalc. (sauer)	Amylalc. (alc.)
Rückst. mikr. Körnchen, die in anges. aq. unlöslich sd.	Rückst. amorphe, bröckelige Massen.

React.:

Jodjodkal.:	}	+	
Jodjodw.:		+	
Goldchl.:		+	
Ferricyankal.:		+	weissröthl.
Fröhde's R.:		braun — gelbbraungrün		farblos
H ₂ SO ₄ :		farbl., allm. braun		hellgelbbraun
H ₂ SO ₄ + Zucker:		schön kirschroth		hellgelbbraun
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.:		braun — grün.		braungrün
Selenschwefels.:		himbeerroth		hellgelbbraun
Alcoholschwefels.:		rehbraun		hellbraun
Jodsäure:		+ (schw.)		?
Salzsäure:		hellbraun		hellbraun

7) Das dritte Kästchen, **c**, der grossen Kiste wurde den 8. Februar, also 82 Tage nach der Vergrabung, geöffnet; die Organtheile zeigten sich mit Schimmel bedeckt, die Consistenz und Farbe derselben noch soweit erhalten, dass eine Erkennung möglich war. Es folgte eine Bearbeitung nach Dragendorff, wobei die Colaturen nicht vor der Behandlung mit Alcohol eingedampft wurden.

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst. minimal, unausgebildete Krystalle.	Tröpfchen. neutral.	amorphe Masse u. eingestreute Krystalle

React.

Jodjodw. + + +

Jodjodkal. + +

H₂SO₄ + Kali bichr.: braun — +

grün — braun

H₂SO₄: — schwach braun hell johannisbeerr. w. b. vorig.

Goldchlr. + (schw. Trübung)

Ferricyankal.: + +

Jodsäure +

H₂SO₄ + Zucker: am Rande himbeerf.,
d. Flüssigk. ist braun.

Petrolaether. (alc.)

Benzin. (alc.)

(mit Salzsäureaether)

negativ

React.: Jodjodkal. +

Jodjodw. +

H₂SO₄ — bräunt sich

Chloroform. (alc.)

Rückst.: amorphe Massen und kleine
gelbliche Kryst.

React.: Jodjodw. + (schw.)

Jodjodkal. + (schw.)

H₂SO₄ + Kali bichr. braun — grün.H₂SO₄ bräunend

Amylalcohol (alc.)

Rückst.: schollige Massen und Tröpfchen

React. Jodjodw.

Jodjodkal. } +

Ferricyankal. }

Zucker und H₂SO₄ — schmutzig violetttröthlich

Goldchlorid — allmählich eintretende Trübung

Schwefels. — schmutzig himbeerroth
Fröhde — allmählich hellgelblichgrün

Phys. Versuch. Der Rückstand zweier Schälchen in anges. aq. aufgelöst und einem Frosch subcut. injicirt, ergab nur vorübergehende Respirationsverminderung und Sensibilitätsabschwächung. —

8) Den 9. Februar, nach zweimonatlicher Fäulniss wird aus dem mit Papier geschlossenen Gefässe ein Theil des stark in Fäulniss übergegangenen Inhalts entnommen, dessen anatomische Structur nicht mehr sicher zu bestimmen war — Er wird wie die im vorhergehenden Versuch angegebenen Leichentheile bearbeitet.

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
misslang.	Rückst. amorph.	undeutl. ausgebildete
	mit anges. aq. aufgenom.	Kryst.
	fettglänzend u. röthlich.	

React.	Jodjodkal. . . . + + (st.)
	Jodjodw. . . . + + (st.)
	Ferricyankal. . +
	Jödsäure. . . . +
	Salzs. helljohannisbeerf. . . desgl.
	H ₂ SO ₄ . . himbeerroth . . . bräunend.

Petrolaether (alc.)	Benzin (alc.)	Chloroform (alc.)
negativ.	negativ.	negativ.

Chlorof. (nach dem Eintrocknen d. Fl.)	Amyl alcohol (alc.)
Rückst. schollige Massen	Rückst. schollige Massen
Rückst.: amorph.	und Tröpfchen.

React.:		React. Jodjodw.	} +
Jodjodkal.	+	Jodjodkal.	
Jodjodw.	+	Goldchl. (schw.)	
Goldchl.	+	Ferricyankal.	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		H ₂ SO ₄ — bräunend	
braun-grün		H ₂ SO ₄ + Zucker röthl. braun	
		Selenschwefels. unreines himbeerr.	

Phys. Versuch: Subcut. Inject. einem Frosch. Normale Respirat — 120; nach 5 Min. — 60 (unregelmässig); Herzthätigkeit nicht verändert. Erholung nach 30 Min.

Chlorof. (zweiter Aufguss).

React. negativ.

9) Aus dem das Hirn enthaltenden kleinen Kästchen *d* (mit Lehm umkleidet) wurde der Inhalt den 16. Februar entnommen, also 90 Tage nach der Vergrabung. Das Hirn bildet einen graubraunen Brei mit intensivem Fäulnissgeruch, die übrigen Organtheile waren ziemlich zerreislich und schmutzig dunkel-braun gefärbt, nur das Stück Muskelfleisch und die grösseren Gefässe der Leber boten dem Zerkleinern einigen Widerstand. Während der Bearbeitung färbte sich die grau-braune Masse in kurzer Zeit an der Luft grünlich.

Die Gesamtmasse wurde zerkleinert, durcheinandergemengt und in drei Theile getheilt.

A = 450 ccm. wurden nach Dragendorffs Methode verarbeitet. Um den nöthigen Grad der Acidität zu erreichen, musste doppelt so stark, als bisher, angesäuertes Wasser benutzt werden. Die nicht eingedampfte Colatur wurde mit dem vierfachen Quantum 87% Alcohols bearbeitet. Jede Ausschüttelungsflüssigkeit wurde zur Hälfte sofort nach einfacher Filtration, zur anderen Hälfte nach dreimaliger Waschung mit aq. destill. zur Reaction auf die Uhrschildchen vertheilt:

Petrolaether (s.) Benzin (s.)
negativ.

	a. (ungew.)	b. (gew.)
Rückst.:	klebrig, ölig, stark riechend.	glänzende Körnchen.

React.:

Jodjodw.	+	(stark)	+	(schw.)
Jodjodkal.	+	(stark)	+	(schw.)
Goldchl.	+	allmähliche Trübung			
		(Gold nach 24 St. reducirt)	desgl.		

Phosphormolybdäns.

mit Ammoniak . . . intensiv blau schwach blau.
 H_2SO_4 + Kalibichr. schnell grün nach 24 St. braun-
 gelblich grün.

H_2SO_4 bräunend schwach braun.

HNO_3 braune Flüssigkeit
 mit purpurnem kör-
 nigen Niederschlag
 an der Randzone . . desgl.

H_2SO_4 + Brom. . . hell-grau-röthliche
 Trübung. desgl.

Ferricyankal. . . . + (stark) . . . + (allm.)

ClH wie bei der Salpeters., nur die Flüssigkeit
 allm. himbeerroth.

Jodsäure + +

Chloroform (s.)

a (ungew.)

b (gew.)

Rückst.: amorph.

amorph.

React.:

Jodjodw. + (schw.) + desgl.

Jodjodkal. + (schw.) + desgl.

Ferricyankal. . . . + + (allmählich)

Jodsäure + + (schw.)

Selenschwefels. . . . rosa + desgl.

Fröhde's Reagens. . . röthlich braun hellbraun.

Phosphormolybdäns.

mit Ammoniak. . . bellbraun schwach hellblau.

Salzsäure schwach braun negativ.

Salpetersäure gelblich gelblich.

H_2SO_4 mit Kali bichr. braun-grün ebenso.

NB. Alle Reactionen sind in auffallender Weise ab-
 geschwächt.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	
Rückst.: (amorphe Körnchen u. würfelförm. Kryst. mit Salzsäureaeth. ger. Krystallisation.	a. (ungew.)	b. (gew.)
React.: negat.	unausgebildete Krystallisit.	
Jodjodw. + (schw.)	+	+ undeutlich.
Jodjodkal. + (schw.)	+	+ (schw.)
Ferricyankal.	+	
Phosphormolybdäns. mit Ammoniak.	+	
H ₂ SO ₄	braun	braun, später violettroth.

Chloroform. (alc.)	Amylal. (alc.)	
a. (ungew.)	b. (gew.)	a. (ungew.) b. (gew.)
Beim Zusatz von angesäuertem aq. entwickelt sich eine mil- chige Trübung und Geruch nach fl. Fettsäuren.	Rückst.: amorph., alcalisch reagirend; stechender Ge- schmack.	

React.:			
Jodjodw.	+ (st.)	+ (st.)	+
Phosphormolybd.			
mit Ammoniak + (st.)	+	intensiv blau	+
Jodjodkal.	+ (st.)	+ (st.)	schw. blau.
Salz.	hellgelb	desgl.	farblos desgl.
Salpeters.	gelb	gelblich gelb	gelb (schw.)
Ferricyankal. + (st.)	+	+	+
Jodsäure	+	+	+ (schw.)
Goldchl.	+	+	+
H ₂ SO ₄	braun	hellbr. braun	braun.
Schwefelsäure	—	—	bräunl. helljohannisbeerroth
H ₂ SO ₄ +Kali bich. +	+	allm. sof. grün	braun-grün.
H ₂ SO ₄ +Zucker	—	—	kirschr. —

Phys. Versuch: Subcut. Inject. bewirkt bei einem Frosch Abnahme der Respiration: Nach 10 Min. von 120 auf 70, nach 15 Min. auf 40; ausserdem Trägheit, Abnahme der Sensibilität. Der Frosch erholt sich nach 2 Stunden.

Chlorof.: (Extract aus dem Rückstand der eingetrockneten Mutterfl.)	Chlorof.: (zweite Extraction) das Chloroform war klar, farblos, d. Rückstand wie
---	--

Rückst.: schon auf dem Chloroform schwammen einige gelbe, ölige Tropfen, der Rückstand zeigte auch ölige in aq. unlösliche Tropfen und, mikr., gelbe, körnige Massen.	beim vorigen, nur viel geringer.
---	----------------------------------

React.:

Jodjodkal.	+	+
Phosphormolybdäns. + Amm. blau	+	+
Goldchlorid.	+	+
Jodsäure	+	+
Ferricyankal.	+	+
HgJ ₂ +2KJ.	+	+
Jodjodw.	+	+
H ₂ SO ₄	braun	desgl.

Phys. Versuch: negativ.

B = 100 ccm. wurden dagegen nochmals, nachdem sie gleich dem vorigen Quantum mit dem vierfachen Volumen von Alcohol behandelt worden waren, so lange mit Alcohol versetzt, als sich ein Niederschlag bildete; letzterer wurde abfiltrirt, dann die Destillation vorgenommen und der derart erhaltene Destillationsrückstand mit jeder Ausschüttelungsflüssigkeit bis zur völligen Erschöpfung an isolirbaren Substanzen agitirt:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.: } React.: }	negativ	amorph.
Jodjodkal.	+	+ (schw.)
Phosphormolybd. mit Amm.	hellblau	hellblau
Ferricyankal.	+ (allm.)	+
Salzsäure	rosenroth	
Selenschwefels.	schwach johannisbeerroth	
Jodjodw.	+	+
Jodsäure		+
H ₂ SO ₄		braun
Salpetersäure		gelb
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		+

Phys. Versuch: (mit d. Rückstände des Chl. s.) Respirationsabnahme von 125 auf 70 und 54. Keine Sensibilitätsstörung desgl. Herzfrequenz nicht alterirt. Frosch erholt sich.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
Rückst.: amorph.		amorph.

React.:

Jodjodw.	+	+	+
Jodjodk.	—	+ (schw.)	
H ₂ SO ₄	hellbraun		

Phys. Versuch: negativ Phys. Versuch: negativ

Amylalcohol. (alc.)

Chlorof. (Extract.)

Rückst.: ger. amorph.:

Wegen der geringen Quan-

Jodjodk.	+ (schw.)	tität des Chlorof. wurden
Ferricyankal.	+ (schw.)	nur die speciell auf Curarin;
Phosphormol. + Amm. + (schw.)		bezüglichen Reactionen an-
Salzsäure	schwach gelb.	gestellt und ergaben ein
		negatives Resultat.

Phys. Versuch: Bei subcutaner Application blieb die Respiration und Herzthätigkeit normal.

C. = 450 ccm. der Colaturen, — der nöthige Grad der Acidität war hier mit Weinsäure erhalten worden — wurden mit dem dreifachen Quantum Alcohol von 96° digerirt, dann filtrirt, destillirt und nach abermaliger Filtration mit Aether geschüttelt; nach Entfernung des letzteren wurde die wässrige Flüssigkeit bis auf 50 ccm. eingedampft, der Rest im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Alcohol 24 Stunden macerirt und die abfiltrirte alcoholische Lösung verdunsten gelassen. Es blieb eine syrupöse, dunkelbraune, stark riechende Masse nach, welche sich in Wasser löste, alcalisirt wurde und mit Aether geschüttelt einen öligen, stechend riechenden, alcalisch reagirenden Verdunstungsrückstand hinterliess. Letzterem entsprechend wurde weiter nach Stas-Otto verfahren.

Die Aetherausschüttelung aus alcalischer Lösung ergab dann Folgendes.

Rückst. amorph., alcalisch reagirend, widerlich
stechend schmeckend.

React.

Jodjodk.	+	Tannin	+
Jodjodw.	+	Phosphormol. + Amm.	+
Goldchl.	+	Fröhde's R.	nach
Ferricyank.	+	farbloser Lösung tritt bald Blau-	
Jodsäure	+	violett, schliesslich ein reines	
H ₂ SO ₄ Kali bichr. schnell		Violett ein, das an den Rändern	
grün		allmählich eine gelbliche Zone	
Platinchl.	+	erhält und nach einigen Stunden	
Hg J ₂ + 2 KJ.	+	in eine gelblich graubraune	
		Farbe übergegangen ist.	
		H ₂ SO ₄	braun, stärker
		beim Erwärmen.	

NB. Von einem Theil der Uhrschildchen wurde der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen,

vereinigt und die saure Lösung, nachdem sie mit Natronlauge alkalisch gemacht worden war, mit Aether geschüttelt. Letzterer gab, verdunstet, ganz dasselbe Resultat, wie oben.

10) Den 4. März — nach 106 Tagen, kam der Inhalt des Kästchens *d*, aus der grossen Kiste, zur Untersuchung. Um eine deutliche Acidität zu erzielen, musste dem zu der Digestion benutzten Wasser dreimal so viel Schwefelsäure, als sonst üblich, zugesetzt werden. Methode Dragendorff.

	Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.	minimal.	stark nach ranziger Butter riechend,	starker Ger. nach Fettsäuren, saure Reaction
React.		brauner, amorpher Ring	ölige Tröpfchen.
Jodjodw.	+	+
Jodjodk.	+	(schw.)
H ₂ SO ₄	braun, später mit röthlichem Schimmer	
Salzsäure	johannisbeerfarben	
Ferricyank.	+	+
Jodsäure	+	(schw.)
H ₂ SO ₄ + Kalibichr.		braun-grün-braun	
Fröhde's R.	braun — gelbl. grünbr.	hellbraun
Goldchl.	röthlich körniger Niederschlag	
H ₂ SO ₄ + Brom.	röthlich braun	
Phosphormolybd. + Amm.		blau	schwach blau
		Phys. Versuch: negativ	Phys. Versuch: negativ
Petrolaeth. (alc.)		Benzin (alc.)	Chlorof. (alc.)
Rückst.	amorph., minimal	gelber Ring, amorph. schwach alkalisch.	amorpher gelblicher Ring.
React.	negativ		
Jodjodw.	+	+
Jodjodk.	+	+

Jodsäure	+	(schw.)	+
H ₂ SO ₄	:	gelbbraun	hellgelbbraun
Ferricyankal.	+	(schw.)	
HgJ ₂ + JK.			+
Phosphormolybi. + Amm. +			+
Pikrins.			+

Phys. Versuch. negativ.

Amylalcohol (alc.)	Aether (alc.)	Chlorof. (Extract)
Rückst. gelbe, ölige Zone	irisirender Fleck,	(braune, ölige Tropf.
in deren Mitte irisirender,	mikr. wenige	schwammen auf d.
amorpher Fleck. Starker	Körnchen.	Chlorof.) Rückst.
Geruch.		reichlich, amorph.

React.

Jodjodk.	+	(st.)	+	+
Jodjodw.	+	(st.)	+	+
Goldchl.	+	(schw.)	+		
H ₂ SO ₄	braun	braun	hellbraun.		
Selenschwefels. braunröthlich					
Ferricyank.	+	(st.)	+		
Jodsäure	+			
Salzsäure	hellbraun				
Pikrinsäure.			+	+
Phosphormol. + Amm. blau		blau (st.)			

NB. Die alcalischen Benzin-Chlorof.- und Amylalcohollösungen wurden nach Anstellung obiger Reactionen fünfmal mit dem 5—6fachen Vol. aq. destill. gewaschen und ergaben dann negat. Resultate.

11) Den 4. März wurde das mit h signirte Kästchen gleichfalls geöffnet und der Inhalt — eine schmutzig braune, schmierige Masse, in der sich die einzelnen Organtheile fast nur durch die verschiedene Consistenz errathen liessen — verarbeitet. Die Alcalescenz war hier noch stärker und erforderte ungefähr das vierfache Quantum Schwefelsäure.

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst. amorph, minimal.	starknach Butters. etc. riechend; schwach sauer; amorph.	mikr. glänzende Körnchen; sauer rea- girend.

React.

Jodjodk.	+	} (schw.)	+
Jodjodw.	+	
Ferricyank.	+	+
Jodsäure	+	+(schw.)
Fröhde's R.	rehbraun	braun
H ₂ SO ₄	braun	hellbraun
Phosphormol. + Amm. .	blau	blau

Leider verunglückte die Mutterflüssigkeit, so dass die weiteren Ausschüttelungen nicht ausgeführt werden konnten.

12) Den 15. März — nach fünfundzwanzig tägiger Fäulniss — wurde aus dem mit Papier geschlossenen Hafen eine Niere, ein Stück des Darms und des Muskelfleisches entnommen, und nach Dragendorff verarbeitet. Um deutliche Acidität zu erzielen, musste das doppelte Quantum der sonst angewandten diluirten Schwefelsäure applicirt werden. Vor der Behandlung mit Alcohol wurde die Flüssigkeit eingedampft.

Nach Anstellung der wichtigsten Reactionen wurde diesesmal der Rest jeder Ausschüttelungsflüssigkeit 4—5 mal mit dem fünffachen Volumen aq. dest. gewaschen, und dann die derartig gereinigte Flüssigkeit wiederum geprüft.

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chloroform. (s.)
--------------------	--------------	------------------

React.

Jodjodw.	:	+
Jodjodkal.	:	+
Phosphormolybd. + Amm. .	:	blau
H ₂ SO ₄ und Kali bichr.	:	braun-grün.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.: negat.		
Jodjodkal.	+ (schw.)	+
Jodjodw.	+ (schw.)	+
Ferricyankal.	-	+ (schw.)

	Amyl alcohol. (alc.)	Amyl alcohol. (alc.)
React.:		(mehrmals gew.)
Jodjodkal.	+	+
Jodjodw.	+	+ (schw.)
Fröhde's R.	blau, allmählich in grün-gelb übergehend.	
H ₂ SO ₄	braun, wird stärker beim Erwärmen u. erhält rothen Schimmer.	
Selenschwefels.	hellröthlich.	
Hg J ₂ + 2 KJ.	Trübung.	
Phosphormolybd. + Amm.	blau	
Ferricyankal.	+	
Salzsäure	hellbraun	
H ₂ SO ₄ + Zucker	hellkirschroth.	

Bis auf die zwei, sehr schwach bei d. Amylalc. sich zeigenden Reactionen ergab die Untersuchung der gereinigten Flüssigkeiten absolut negative Resultate.

II. Versuche mit faulendem Blut.

1) Aus dem mit Papier geschlossenen Kolben wurden den 18. Dec. — also nach 7 Tagen — c. 600 ccm. faulenden Blutes entnommen, angesäuert (mit schwefelsäure-

haltigem Wasser), 24 St. stehen gelassen, die Albuminate mit dem dreifachen Volumen Alcohol praecipitirt etc. nach Dragendorff weiter untersucht:

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chloroform. (s.)
React.:		
Jodjodw.	+ (schw.)	(schw.)
H ₂ SO ₄	rosabräunl.	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.	braun — grün.	
Ferricyank.	+ (schw.)	
Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
negativ	negativ	negativ
	Amylalc. (alc.)	
	Rückst. amorph.	
React.	Goldchlor. +	
	Jodjodw. +	
	Ferricyankal. +	
	H ₂ SO ₄ braun	

2) An demselb. Tage wurde ein gleiches Quantum Blut, aus demselben Ballon entnommen, auf dem Wasserbade eingetrocknet; der Rückstand wurde gepulvert, wog 170 g., welche mit dem doppelten Quantum anges. Wassers digerirt und darauf mit Alcohol behandelt wurden etc.

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
React.:		
Jodjodw.	+ (schw.)	+ (schw.)
Petrolaether. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.:		
Jodjodw. + +		
Ferricyank. +		

3) Aus einer der kleinen, fest verkorkten Flaschen wurden den 4. Jan., demnach nach 3 Wochen, 100 g. entnommen, durch Coliren von den compacten Fibrinmassen befreit, angesäuert, mit dem vierfachen Vol. Alcohol behandelt, etc. Die Endresultate waren folgende:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.:	krystallin.	unausgebild. Kryst.
React.:		React.:
Goldchl.	dunkelviol. Färbung	Jodjodw. +
Platinchl.	olivengr.	Jodjodk. +
H ₂ SO ₄	braun	Ferricyank. +
Fröhde's R.	braungrünl.	Subc. einem Froach injcirt, keine Wirk.
Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
negativ.	negativ.	negativ.

4) Am selben Tage werden aus einer anderen kleinen Flasche 150 g. entnommen, angesäuert, in offenen Schälchen evaporirt, die eingetrocknete Masse gepulvert etc.

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.:	mikr. Körnchen, die in anges. aq. sich lösen.	undeutliche Kryst. negativ.
React.:	H ₂ SO ₄ löst farblos, wird dann bräunlich, schliesslich schmutzig röthlich violett.	Tannin . . . } Jodjodw. . . } + (schw.) Jodjodk. . . } Ferricyank. } H ₂ SO ₄ , wie beim Petrolaeth.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chloroform. (alc.)
React.:	negativ.	Rückst.: amorph. React.:
		Goldchlor. — blauschw., so- fortige Metallreduction.
		Jodjodw. } Jodjodkal. } + Ferricyank. }
		H ₂ SO ₄ — farbl. Lösung.

5) Den 18. Februar — nach 68 Tagen — wird wiederum der Inhalt einer der kleineren Flaschen (150 g.) eingedampft, darauf mit angesäuertem Wasser aufgenommen, gepulvert, u. s. w. nach Dragendorff's Methode untersucht.

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chloroform. (s.)
React.: negativ.	negativ.	negat.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chloroform (alc.)
React.: negat.		

Jodjodw. +	gelb, erwärmt nicht
H ₂ SO ₄ röthlichbr. (beim	verändert.
Erwärmen.)	Fröhde — hellgelb-
Salpeters. an der Randz.	grün.
ein körnig roth. Prä-	Jodjodkal. } +
cipit. Flüssigk. gelb.	Jodjodw. }
H ₂ SO ₄ u. Kali bichr.	Ferricyank. }
rehbraun — grün.	

Amylalc. (alc.)
negativ.

Chloroform
(nach der Eintrocknung der Fl.
H ₂ SO ₄ farblos.
Phosphormol. + Amm. schwach blau
Jodjodw. röthlichbr. Trüb.
Jodjodk. hellröthlichbr Trüb.
Ferricyank. +

Phys. Versuch: Subcutan einem Frosch injicirt rief d. Rückst. von 2 Schälchen Respirationsverminderung von 120 auf 70 und Herabsetzung der Motilität hervor. Nach 20 Minuten sank die Respir. von 70 auf 40 in d. Min. Das Thier erholte sich nach zwei Stunden.

Der Inhalt einer anderen, kleineren Flasche 1) wurde am

1) Das Blut hatte dunkelrothe Farbe mit bläulichem Schimmer, intensiven Geruch von verschiedenen Fäulnissgasen, es war stark alcalisch und gab spectroscopisch noch die Oxyhaemoglobinstreifen.

selben Tage mit Eisessig stark angesäuert und darauf mit Alcohol etc. bearbeitet. Die Ausschüttelungsflüssigkeiten trennten sich in diesem Fall auffallend schwer und langsam von der Mutterflüssigkeit.

Alle Ausschüttelungen ergaben absolut negat. Resultate.

III. Versuche mit faulen Hühnereiern.

1) Von den bei gewöhnlicher Zimmertemperatur der Fäulniss ausgesetzten Hühnereiern wurden nach 22 Tagen 5 Stück zerschlagen. der Inhalt in einen Glaskolben gegossen, und letzterer wohl verkorkt weitere vierzehn Tage aufbewahrt. Bei der dann erfolgten Oeffnung zeigte sich eine starke Gasbildung aus der gleichmässig gelb gefärbten dicklichen Flüssigkeit. Letztere wurde nun mit dem gleichen Volumen anges. Wassers versetzt, nach 24 stündigem Stehn mit dem dreifachen Vol. Alcohol behandelt, etc. nach Dragendorff's Methode untersucht:

Alle Ausschüttelungen ergaben negative Reactionen, ausser:

Amyl alcohol. (alc.)

Rückst.: sehr reichlich; ölige Tropfen u. amorphe Körnchen.

React.:

Goldchl.	}	+	Jodsäure	}	+
Platinchl.			Ferricyankal.		
Jodjodkal.			H ₂ SO ₄ braun.		
Jodjodw.			HNO ₃ bräunlich.		

2) Den 29. Januar wurden 5 faule Eier, die seit dem August v. J. im Zimmer aufbewahrt worden waren, wie im vorhergehenden Falle bearbeitet. Die Resultate mit den Verdunstungsrückständen der Ausschüttelungsflüssigkeiten waren folgende:

Petrolaether. (s.)	Benzin. (s.)	Chloroform. (s.)
React.:	negativ.	Rückst.: undeutl. gebildete Krystalle.
		React.:
		Jodjodw. } + (schw.)
		Jodjodkal. } + (schw.)
		Ferricyank. } + (schw.)
		Fröhde } rehbraun.
		H ₂ SO ₄ } rehbraun.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chloroform. (alc.)
negativ	negativ	negativ

Amylalcohol. (alc.)	Chlorof. (nach d. Eindampfen.)
React.:	negativ.

Goldchl. }
 Jodjodkal. } +
 Jodjodw. }
 H₂SO₄ . . hellgelbbraun.
 Zucker u. H₂SO₄ hellgelb.

IV. Versuche mit Speisebrei und Nahrungsmitteln.

1) Den 8. Januar wurde je eine Unze gekochtes Fleisch, Sauerkohl und Brod mit destillirtem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 500 ccm. gebracht, längere Zeit einer Temperatur von 40° ausgesetzt, dann 0,1 g. Diastase zugesetzt, drei Stunden bei 40° stehn gelassen, dann 8 ccm. Salzsäure (spec. Gew. 1,08) zugesetzt nebst 4 ccm. zwanzigfachen Witte'schen Pepsinweines. Nach einigen Tagen liessen wir diese Mischung mehrmals frieren und wieder aufthauen und bewahrten sie darauf bei Zimmertemperatur in verkorkten Flaschen bis zur

Untersuchung, welche den 11. Februar vorgenommen wurde, auf. Leider waren durch ein Versehen einige Tage vor dem Beginn der Untersuchung die Korken entfernt worden.

Der gelbbraune, trübe Inhalt der Flaschen wurde nach Dragendorff's Meth. bearbeitet:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rück.:		
schollige Massen. .	starkriechend, schlecht ausgebildete gelbliche Krystalle und ölige Tröpfchen	gelbliche, schollige Massen.
React: negativ . .		
H_2SO_4	bräunend	röthlich braun
HNO_3	braungelb
Fröhde's R.	farblos	rehbr.-grünl. gelbbr.
$H_2SO_4 +$ Zucker . .	bräunlich roth.	

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chloroform. (alc.)
Rückst. (mit Salzsäureaeth.) amorph.	minimal, amorph.	zieml. stark, weiss; mikr. amorphe Massen u. wenig schlecht ausgebildete Kryst.
React. negativ		

Amyl alcohol. (alc.)

Rückst.: In der Mitte des geringen, ausgebreiteten Rückstandes zeigen sich grauweisse Punkte, wie von einer anderen Flüssigkeit herrührend.

React.:

Jodjodk. . . + (st.)	Selenschwefels. . .	zuerst farblos, allm. schwach röthlich.
Jodjodw. . . + (st.)	Fröhde's R.	bräunlich.
Tannin . . + . .	H_2SO_4	gelb, wird allm. bräunl.

Pikrins. . . . gelbe NB. Die Ausschüttelungsflüssigkeit
 Trübung. wurde erst nach mehrtägigem Stehn in
 HgJ₂ + K . . bläu- der Bürette abgetrennt.
 lich weisse Fällung.
 Goldchl. . . . röthl.
 Niederschlag.

Chloroform. (Extract der eingetrockneten Flüssigkeit).

Die chem. Reactionen auf Curarin ergaben ein negatives Resultat, desgleichen eine subcut. Application einem Frosch.

2) Den 10. Januar war eine Portion zu einem Brei gekochter Kartoffeln (c. 300 ccm.) in einer verkorkten Flasche der Fäulniss überlassen worden, dieselbe wurde den 5. März nach Dragendorff's Methode einer Untersuchung unterworfen. Die Colaturen wurden eingedampft. Da die zu bearbeitende, wässrige Flüssigkeit, nur 25 ccm. ausmachte, so wurde stets ein gleiches Quantum Benzin, Petroläther etc. angewandt.

Petroläther. (s.)	Benzin. (s.)	Chloroform. (s.)
React.: negat.	negat.	negat.

Petroläth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
React.: negat.	negat.	negat.

Amylalc. (alc.)	Chlorof. (aus der eingetrockneten Flüssigkeit).
-----------------	---

Rückst. minimal, amorph.	React.: negat.
--------------------------	----------------

React.

Jodjodw. +

Jodjodk. +

Goldchl. +

H₂SO₄ + Kali bichr. hellbraun

H_2SO_4 + Kalibichr. braun — grün
 Platinchl. Niederschlag.
 HgJ_2 + 2KJ. +
 Selenschwefels. hellgelbbraun.

3) Den 5. März wurde eine Portion gekochten Kohles (c. 400 ccm.), welche ungefähr zwei Monate vorher in einer verkorkten Flasche zum Faulen aufgestellt war, nach Dragendorff's Meth. in Arbeit genommen. Die Masse roch stark sauer und war in Form und Farbe wenig verändert. — Das schwefelsäurehaltige Wasser wurde in geringerer Quantität (100 ccm.) und doppelt so starker Concentration, als gewöhnlich angewandt. Die Colaturen wurden etwas eingedampft, so dass schliesslich zur Ausschüttelung 100 ccm. kamen:

Petrolaeth. (s.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (s.)
Rückst.: minimal	weisser Fleck der undeutl. gelbl. Krystalle zeigte.	meist amorph., vereinzelt. Kryst.
React.:		
H_2SO_4	löst bräunend . .	braun
H_2SO_4 + Kali bichr. . .	braun-grün . .	braun, bleibend
Ferricyank.		+ (schw.)
Fröhde's R.		rehbr. — gelbl. braungrün.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorof. (alc.)
Rückst. minimal (mit Salzsäureäth. nicht Krystalle)	Tröpfchen u. schollige Massen.	Tröpfchen
React.		
Jodjodw. . . +	+	+
Ferricyank.	+ (schw.)	
Fröhde's R.	rehbraun	
Jodjodk.		+
H_2SO_4	braun	braun

Amylalcohol. (alc.)

Rückst.: amorph.

React.:

Jodjodw. . . . +	}	Die starke Trübung zeigt hellere Färbung als gewöhnlich.
Jodjodk. . . . +		
Goldchl. . . . +		
Ferricyank. . . +		
Fröhde's R. . . .		rehbraun.
Selenschwefels. .		helljohannisbeerroth.
H ₂ SO ₄		schw. bräunend.
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		braun — grün.

Nach der Amylalcoholausschüttelung wurde ein Theil der wässrigen Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt; die Untersuchung des Verdunstungsrückstandes ergab negative Resultate.

V. Versuche mit Alcohol von anatomischen Praeparaten.

Wie erwähnt, standen mir zwei Portionen Alcohol zur Verfügung, von denen die eine c. 7—8 Jahre, die andere ungefähr ebensoviel Wochen zur Conservirung anatomischer Praeparate gedient hatte. Die betreffenden Leichentheile waren nicht mit Carbolsäure etc. behandelt worden. Da diese Versuche die ersten waren, welche ich überhaupt anstellte und vor allen Dingen den Zweck hatten mir einen Ueberblick über die mit den verschiedenen Ausschüttelungsflüssigkeiten zu erhaltenden Resultate zu gewähren, so hielt ich mich nicht stricte an die oben angegebenen Reagentien, und notirte daher in den folgenden Protocollen, nicht nur die positiven, sondern auch die negativen Reactionen.

Der Gang der Untersuchung schloss sich auch hier an die Methode Dragendorffs an: zum Ansäuern wurde schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt; an die Stelle des Colirens trat die Filtration; der Alcoholzusatz fiel natürlich fort; die Destillation wurde auch in diesen Fällen mit Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe behufs Evacuierung bei einer Temperatur von c. 60—70 ° C. vorgenommen. Nebenbei konnte ich die Angabe Selmi's bestätigen, dass der in die Vorlage übergehende Alcohol stark alcalisch reagire und nach Trimethylamin etc. rieche; mit etwas Salzsäure auf Uhrschälchen verdunstend, erhielt man dendritische Krystallisationen, jedoch keine alcaloidähnlichen Reactionen.

1) Von dem älteren Alcohol, der, filtrirt, klar dunkelbraun und schwach sauer war, wurden 1200 ccm. destillirt und die nachbleibende wässrige, trübe, braune Flüssigkeit filtrirt, angesäuert und den successiven Ausschüttelungen unterworfen.

Petrolaeth. (s.) Benzin. (s.) Chloroform. (s.)

Rückst.:

minimal, amorph. desgl. amorph. . .

React.:

Tannin.	+	+
Goldchl.	+	+
Platinchl.	—	—
Pikrins.	+	(schw.) +
HgJ ₂ + 2 KJ	+	+
H ₂ SO ₄	bräunend	bräunend
H ₂ SO ₄ + Kali bich.	—	braun-grün
H ₂ SO ₄ + Brom.	fleischfarben	
Jodsäure	negat.	negat.
Ferricyank.	+	+

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (s.)	Chlorof. (alc.)
Rückst.: minimal.	misslang	ölig, reichlich
React.: negativ.		stark riechend
Jodjodw.		+
Ferricyank.		+

Platinchlorid, Goldchlorid, H_2SO_4 , Pikrinsäure, Tannin und Kaliumquecksilberjodid ergaben negative Resultate.

2) Von demselben Alcohol wurden 600 ccm. filtrirt, alcalisirt (mit Ammoniak) und in zwei gleiche Theile getheilt:

A wurde mit Aether ausgeschüttelt:

Jodjodkal.	} +	H_2SO_4	bräunend
Tannin		H_2SO_4 + Kali bichr.	negativ.
Goldchl.		Salpeters.: braun-röthlich mit violetter Nuance.	
Ferricyank.			undeutlich.

B wurde successive mit Petrolaether, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt.

Petrolaeth. (alc.)	Benzin. (alc.)	Chlorf. (alc.)
Rückst.: minimal.	amorph.	amorph.
React.:		
Tannin	+	+
$HgJ_2 + 2 KJ$	+	+
Jodjodw.	+	+
Jodjodkal.	+	+
Pikrins.	+	+
H_2SO_4	braun	röthlich violett.
$ClH + H_2SO_4$	bräunlich	hellrosa.
$H_2SO_4 + Kali bichr.$	bleibt braun	bleibt braun.
Jodsäure	+	+
Ferricyank.	+	+
Platinchl.	-	-

3) Von dem älteren Conservirungsalcool wurden 600 ccm. filtrirt, destillirt und der Destillationsrückstand nach abermaliger Filtration und Ansäuern, mit Aether sulf. geschüttelt:

React.:

Tannin	}	+	Goldchl.	+	
Jodjodkal.			Pikrins.	}	-
Jodjodw.			Platinchl.		

Die nachbleibende wässrige Flüssigkeit wurde alcalisch gemacht und mit Aether und Amylalcool successive bearbeitet.

Aether.		Amylalcool.	
React.			
Tannin	}	}	
Goldchl.			
Platinchl.			+
Pikrins.			
Jodjodk.			
Ferricyank.			
H ₂ SO ₄ . . . bräunend		hellbräunl. roth.	
H ₂ SO ₄ + Kali bichr.		braun-grün.	

4) Der c. 8 Wochen alte Conservirungsalcool zeigt hellgelbbraune Farbe, ist trübe und schwach sauer. 700 ccm. desselben wurden wie es von dem vorbergehenden im ersten Versuch beschrieben wurde, bearbeitet:

Petrolaeth. (s.)	Benzin (s.)	Chlorof. (s.)
negat.	negat.	negat.

Petrolaeth. (alc.)	Chlorof. (alc.)	Amylalc.
React.: negat.		
Tannin	} +	} +
Goldchl.		
Platinchl.		
Jodjodk.		
Jodjodw.		
Pikrins.		
Fröhde's R.	gelbbraun	gelbl. braun.

Uebersicht der Fäulnisdauer der Praeparate.

I. Leichentheile.

starker Luftzutritt (in d. Häfen)		mittl. Luftzutr. (Kiste A.)		geringer Luftzutr. (Kiste B.)	
1)	0 Tage (frische Leiche)	2)	17 Tage	3)	30 Tage
4)	9 „	5)	50 „	6)	60 „
8)	59 „	7)	82 „	9)	90 „
12)	95 „	10)	107 „	11)	106 „

II. Blut.

III. Eier.

offen.		verschlossen.	
1)	7 Tage	3)	23 Tage
2)	7 „	4)	23 „
		5)	68 „
		6)	68 „
		1)	22 Tage
		2)	c. 150 Tage

IV. Nahrungsmittel.

V. Alcohol.

1)	35 Tage (Speise)	} c. 7 Wochen
2)	54 „ (Kartoffel)	
3)	60 „ (Kohl)	
4)	c. 7 Jahre	

Bei der Angabe der Reactionen habe ich, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, nur bei wenigen mich genöthigt gesehen, die Art der Trübung, der Farbe angegeben, bei den meisten konnte ich mir die Kürzung durch das positive Zeichen im Interesse der Uebersichtlichkeit erlauben, weil die Art der Reactionen mit dem nämlichen Reagens bei den verschiedenen Versuchen sehr gleichmässig war.

Dagegen liess sich einerseits sehr deutlich ein differenter Intensitätsgrad unterscheiden (durch den Zusatz von „stark“ und „schwach“ in den Tabellen ausgedrückt); andererseits eine gewisse Empfindlichkeitsscala bei den verschiedenen Reagentien erkennen.

Halten wir uns an die letztere bei der Besprechung des Gefundenen, so wäre in erster Linie Jodjodwasserstoff zu nennen. Ein Tropfen dieses Reagens erhielt bei schwacher Reaction einen hellbraunen, trüben Randstreifen, indem er zur schwefelsauren Lösung des Verdunstungsrückstandes trat, er rief bei starker Reaction sofort allgemeine kermesfarbene Trübung hervor, welcher bald starke Fällung folgte. Zwischen diesen Extremen gab es natürlich verschiedene Abstufungen. Ganz analog verhielt sich Jodjodkalium, nur dass hier die Farbe eine etwas hellere war und dass in einzelnen Fällen, in denen überhaupt nur mit Jodjodwasserstoff eine Reaction zu erzielen war, auch mit diesem Reagens kein Resultat erlangt wurde.

Drittens wäre dann das von Brouardel und Boutmy¹⁾ empfohlene, übrigens schon von Selmi angewandte, Ferricyankalium zu nennen. Zu einigen Tropfen Eisenchloridlösung (1:50) wurden einige Tropfen einer gleich starken Lösung von Ferricyankalium hinzugefügt, die klare, braune Flüssigkeit auf zwei Reagentgläschen vertheilt und zu einer

1) Comptes rendues 92 pag. 1056.

Hälfte der mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommene Verdunstungsrückstand hinzugefügt. Je nach der Stärke der Reaction tritt dann eine schmutzig braungrüne, allmählich in Grün resp. Berlinerblau übergehende Färbung ein; oder eine sofortige Grünfärbung, oder endlich sofortige Fällung von Berlinerblau.

Wenn ich auch die grosse Empfindlichkeit dieses Reagens für Ptomaine bestätigen kann, so muss ich doch Tanret¹⁾ beistimmen, der davor warnt, nach dem Vorschlage der erstgenannten Autoren, in allen Fällen, wo man mit Kaliumquecksilberjodid und Ferricyankalium ein positives Resultat bekommen habe, eo ipso ein Ptomain anzunehmen. Tanret sah, dass Morphin, Eserin, flüssiges Hyoscyamin, amorphes Aconitin den Niederschlag sofort — krystallinisches Aconitin, Ergotinin und Digitalin ihn allmählich gaben. Mir gab die Prüfung einiger Alcaloide und Glycoside folgendes Resultat:

starke React.:		schwache React.:		negativ:	
Delphinoidin	Coniin	Coffein	Aspidosper-		
Morphin	Codein	Solanin	min		
Narcein	kryst. Aconitin	Salicin	Pilocarpin		
Brucein	Narcotin	Chinin	Jervin		
Saponin	Aloin	Cinchonidin	Delphinin		
Sabadillin	Digitalin	Cinchonin	Veratrin		
Gelsemin		Conchinin	Nepalin		
			Papaverin		
			Strychnin		

Das quantitative Verhältniss der Eisenborid- und Ferricyankaliumlösung zu einander war bei der Anstellung der Reactionen irrelevant.

Relativ häufig, jedoch viel seltener, als diese Farbenreaction traf eine andere — die mit Jodsäure — ein, auf welche Selmi besonders aufmerksam macht. Sie wurde

1) Comptes rendues Tome 92, pag. 1163.

in der Weise angestellt, dass zu einigen Tropfen Chloroform in einem Reagensglase successive etwas jodsaures Natron (in 10% Lösung) und das gelöste Ptomainesulfat hinzugefügt wurden; das freigewordene Jod färbte dann, in Chloroform übergehend, letzteres rosenroth mit einem Stich in's Violette. Bei einem Zusatz von Natr. bicarb. trat nicht immer, wie das Selmi namentlich von den arsenhaltigen Ptomainen berichtet, Erhöhung der Farbenreaction, stets aber schliesslich Entfärbung ein.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich überwiegend in den meisten Fällen nur eine Bräunung des unlöslichen Rückstandes, resp. eine braune Lösung desselben; das Erwärmen des Uhrsälchens, auf welchem die Reaction vorgenommen wurde, hatte nur deutlichere Bräunung zur Folge. Dagegen gaben Selmi und Brouardel und Boutmy eine schöne Violettfärbung an; ersterer sah in einigen Fällen auch ein reines Gelb und Braunroth. Was die beiden ersten Farben anbetrifft, so habe ich sie nie rein erhalten, wohl aber hatte in vereinzelt Fällen das Braun eine gelbröthliche oder schwach violette Nüance (6. und 10. Versuch mit Leichentheilen etc.) Die übrigen Reactionen in den obigen Fällen stimmten aber nicht mit den von jenen Autoren gegebenen, so dass diese Mischfarben ebensowenig, wie manche der noch zu erwähnenden Reactionen, geeignet erscheinen, zur Constituirung einer bestimmten Charakteristik gewisser Ptomaine beizutragen. Nur in Bezug auf den erwähnten röthlich-braunen Farbenton, welcher am häufigsten vorkam bei saurer Benzinausschüttelung, die einen öligen, stark riechenden Rückstand hinterliess, lässt sich ein gewisser Zusammenhang dieser Reaction mit den im Rückstand enthaltenen Fettsäuren annehmen, (6., 7., 8., 10. Versuch mit Leichentheilen, 1. Versuch mit Blut etc.)

Eine der häufigsten Reactionen war die bei Application der Schwefelsäure mit Kali bichrom. je nach der Stärke der reducirenden Substanzen schneller oder langsamer eintretende Umwandlung des Rothbraun in Smaragdgrün, wie es schon früher vielfach (vide Tab. 2 u. 3) beschrieben worden ist¹⁾. Ich erhielt die Reaction indem ich dem mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelösten Rückstände einige Krystallsplitter des doppeltchromsauren Kali hinzufügte.

Fröhde's Reagens gab meist bei Benzin- und Chloroformausschüttelungen eine rehbraune Trübung, die nach einigen Stunden grünlich gelb-braun wurde. Nur bei den Rückständen des Amylalcohols und Aethers (alc.) erhielt ich beim 2., 3., 5., 6. u. 12. Versuche mit Leichentheilen eine schöne Blaufärbung, die bald wieder schwand, resp. in grünlich Gelbbraun überging (confer. Schwanert Tab. I). Nur einmal, bei dem Versuche 9 C. erhielt ich, wie Selmi und Andere (Tab. II u. IV) es beschrieben) aus alcalischer Aetherausschüttelung (bei Anwendung eines erst einige Tage alten Reagens) ein schönes Violett; die sonst angegebenen Farben: Orange, Gelbbraun in Violett übergehend etc. habe nie erhalten.

Indem der auf den Verdunstungsrückstand geträufelten concentr. Schwefelsäure etwas Bromwasser zugefügt wurde, trat oft und zwar dann, wenn die Schwefelsäure eine Bräunung hervorgerufen hatte, eine röthlich graue Trübung ein, zuweilen jedoch eine klare bräunlich rothe, resp. rosen-

1) Eine gleiche Reaction beschreibt Pöhl („Untersuchung der Blätter von *Pilocarpus officinalis*. Inaug.-Diss., St. Petersburg. 1880) für das Pilocarpin. Leider gelangte seine Arbeit erst nachdem ich meine Versuche abgeschlossen hatte, in meinen Hände, so dass ich das von ihm als besonders charakteristisch beschriebene Spectrum der Flüssigkeit nicht mit demjenigen der durch Einwirkung der Ptomaine erhaltenen grünen Flüssigkeit vergleichen habe.

rothe Färbung. (4., 5. und 10. Versuch mit Leichentheilen; 1. Versuch mit conc. Alcohol.) Salzsäure gab, wenn überhaupt eine Färbung eintrat, meist ein unreines Braun, das bei den Benzinausschüttelungen eine röthliche Nuance, bei den Rückständen des Amylalcohols mehrfach einen gelblichen Farbenton erhielt (8., 9. u. 10. Versuch mit Leichentheilen). Wie aus den Tabellen ersichtlich, hatte der eine Autor kirschrothe, der andere violette Färbung gefunden.

Mit Salpetersäure trat, abgesehen von mehrmaligen Gelb- und Gelbbraunfärbungen, die sich meist bei reichlichem Rückstande zeigten, zweimal (beim 5. Versuch mit Blut und beim 9. mit Leichentheilen) ein dunkelrothes, körniges Praecipitat an dem Rande des applicirten Tropfens der Säure auf.

Viel seltener, als mit den bisher genannten Reagentien, liess sich mit den folgenden beim Benzin und Chloroform ein Resultat erzielen:

Goldchlorid gab in dem 2., 3., 4., 5., 6., 7. u. 9. Versuch mit Leichentheilen, in dem 1. u. 3. Versuch mit Conservirungsalcohol eine gelblich weisse Trübung und zwar fast nur bei Benzin, weniger bei Chloroform aus saurer Lösung. Diese Trübung zeigte sich, und zwar viel intensiver, bei alc. Amylalcoholausschüttelungen, mit Ausnahme derjenigen des letzten Versuchs mit Leichentheilen, und bei allen Aetherausschüttelungen. Ausser dieser gewöhnlich gelbweissen Trübung erhielt ich, wie Brouardel u. Boutmy (Tab. II), in zwei Fällen eine violette Färbung (6. Versuch mit Leichentheilen, 3. mit Blut) und in zwei anderen einen rothbraunen, körnigen Niederschlag (6. und 10. Versuch mit Leichentheilen), welcher dem von v. Gelder (Tab. II) beschriebenen ähnelte.

Auch hier lässt ein weiterer Vergleich der bezüglichen Fälle keine sonstige Uebereinstimmung in den Reactionen erkennen, so gab z. B. Fröhde's Reagens in dem einen und

Salzsäure in dem anderen Falle mir Reactionen, welche von denen der genannten Autoren ganz abweichen.

Mit Pikrinsäure erhielt ich beim Benzin und Chloroform nur in dem 2. und 3. Versuch mit Leichentheilen, dagegen häufig in denen mit Conservirungsalkohol eine Trübung. Der Rückstand der Amylalkoholausschüttelung gab in den Versuchen mit Leichentheilen vom 2. bis 6. incl. positive Resultate, ausserdem in dem Experiment mit Speisebrei und in allen mit Conservirungsalkohol, während Aether überhaupt bei allen angestellten Untersuchungen eine starke gelblich weisse Trübung zeigte.

Platinchlorid rief nach Selmi nur beim Aether (alc.) und auch hier selten ein gelbes Praecipitat hervor; Schwannert, Liebermann etc. erhielten Aehnliches, während Brouardel und v. Gelder ein braunes Praecipitat beschreiben. Die nach Drägendorffs Methode arbeitenden Autoren haben keine positiven Reactionen erzielt und auch ich erhielt bei der Behandlung mit Petrolaether, Benzin und Chloroform bis auf eine Ausnahme (3. Versuch mit Blut — olivengrün) negative Resultate; dagegen ergab der Rückstand des Amylalkohols beim 2., 3., 4., 5. u. 6. Versuch mit Leichentheilen deutliche Praecipitate; bei dem Aether fand ich immer eine weissgelbe Trübung.

Gerbsäure wurde in Form einer frisch bereiteten Tanninlösung angewandt. Indem wir von der bei dem alc. Petrolaether notirten Trübung absahen, da dieselbe durch den Salzsäurezusatz bedingt war, zeigte es sich, dass bei allen Versuchen überhaupt nur der Aetherrückstand (alc.) eine weisse Trübung hervorrief. Die ganz vereinzelt Ausnahmefälle (4. Vers. Amylalc. und 2. Vers. Benzin [s.]) beruhen wahrscheinlich auf Fehlerquellen in der Technik. Aus einem Vergleich mit den Angaben in den Tabellen geht die volle Uebereinstimmung dieses Befundes mit demjenigen

Selmi's und der anderen Autoren hervor. Eigenthümlich ist es, dass dagegen bei fast allen Präparaten aus dem Conservirungsalcool nicht nur die Ausschüttelungen mit Aether, sondern auch diejenigen mit den anderen Flüssigkeiten positive Resultate ergaben.

Schliesslich seien noch einige Reactionen erwähnt, welche nicht, wie die bisher besprochenen, bei allen Ausschüttelungsflüssigkeiten sondern nur gelegentlich, meist bei den letzten Versuchen, angewandt wurden.

Dahin gehört erstens das Kaliumquecksilberjodid, welches fast nur beim Amylalcool und Aether in vereinzeltten Fällen eine bläulichweisse Trübung hervorrief.

Phosphormolybdänsäure mit Ammoniak wurde in dem 9. 10. 11. und 12. Versuche mit Leichenth. angewandt. Es erwies sich, dass die dabei eintretende Reaction — der gelbweisse Niederschlag mit Phosphormolybdänsäure wurde mit Ammoniak schön blau gelöst¹⁾ — als eine für die in Frage kommenden Substanzen sehr empfindliche zu bezeichnen, die mit der der Jodsäure in eine Reihe zu stellen wäre; ein Vergleich mit den Daten der Tabellen zeigt analoge Resultate.

Das von Brant angegebene Reagens für Solanin, die Selenschwefelsäure, benutzte ich in der von C. v. Renteln jüngst beschriebenen Zusammensetzung²⁾ und erhielt — mit einer Ausnahme — nur mit dem Verdunstungsrückstände des Amylcohols eine hellbraun röthliche Färbung mit violetter, resp. gelblicher Nüance; die Färbung trat erst nach dem Erwärmen ein und erinnerte sehr an die für Solanin und

1) Dieselbe Reaction, eine Blaufärbung nach Zusatz des Ammoniak zu dem mit Phosphormolybdänsäure erhaltenen Niederschlag, zeigen auch Berberin, Bebercin, Coniin, Aconitin.

Dass diese Reaction demnach bei Untersuchungen von Leichentheilen auf die genannten Alcaloide keinen diagnostischen Werth hat, liegt auf der Hand.

2) C. v. Renteln: „Beiträge z. for. Chemie des Solanin. Inaug.-Dissert. 1881. Dorpat. pag. 44.

Solanidin angegebene. Mit dem zweiten Hauptreagens für Solanin, der Alcoholschwefelsäure, konnte ich bei Ptomainen nie irgendwelche Reaction erhalten.

Schwefelsäure mit Zucker, von Maurice Robin für verschiedene Alcaloide als Farbenreagens empfohlen, gab allerdings nur bei dem Amylalcohol, eine hellkirschrothe, an die betreffende Solaninreaction erinnernde Färbung. Da bei allen Versuchen mit Leichentheilen Stücke der menschlichen Leber mit zur Untersuchung kamen, so ist die Vermuthung naheliegend, das Spuren der in den Amylalcohol übergegangenen Gallenbestandtheile die Reaction vermittelten.

Giacomo Trottarelli¹⁾ empfahl Palladiumnitrat als brauchbares, Erkennungsmittel für Ptomaine. In denjenigen Fällen, in welchen es von mir angewandt wurde (9. 10. 11. 12. Versuch mit Leichenth.) gelang es nie, die beschriebene Reaction — eine sofortige Grünfärbung — hervorzurufen, auch nicht beim Erwärmen des Uhrsälchens, vielleicht, weil ich es nicht in der von dem Verfasser intendirten Weise applicirte; seine Originalangabe stand mir leider nicht zur Verfügung. Ich fügte der schwefelsauren Lösung des Ptomains einen Tropfen einer 10% Lösung von Nitroprussidnatrium und darauf einen Tropfen einer ebenso starken Lösung von Palladiumnitrat hinzu und sah stets nur eine gelbbraune, pastöse Masse (Nitroprussidpalladium?) sich bilden, welche nach 24 Stunden eine schwache grünliche Randzone erhielt.

Ausser den chemischen Reactionen will Selmi stets die Krystallisationsverhältnisse, den Geruch, den Geschmack u. das Verhalten zum Lackmuspapier beachtet wissen und behauptet, in diesen Momenten wichtige diagnostische Anhaltspunkte zu besitzen.

1) * Annali universali di med. e chirurg. Vol. 247 pag. 329. Referat: Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Pharmacie etc. 1878 pag. 285.

Was nun die Krystallisationen nach Application des Jodjodwasserstoffs, Jodjodkalium, der Pikrinsäure anbetrifft, so muss ich gestehen, dass ich weder eine beim Jodjodwasserstoff bald nach der Anwendung des Reagens eintretende und dann wieder schwindende Krystallbildung finden konnte, noch in den nach c. 24 St. bei den mit obigen Reagentien behandelten Rückständen irgend welche besondere charakteristische Krystallisation beobachten konnte. Allerdings zeigten sich, wie Selmi es angiebt, namentlich beim Jodjodw. zahlreiche, meist zu Büscheln vereinigte, nadelförmige Krystalle und oft auch einzelne oder zu Bündeln angeordnete prismatische Tafeln, auch Lamellen etc., neben den durch das überschüssige Reagens bedingten Krystallisationen, aber dasselbe zeigte sich auch da, wo keine positive Reaction vorhergegangen war und andererseits trat eine derartige Krystallbildung nie ein, wenn man bei dem vierundzwanzigstündigen Stehlassen den Luftzutritt verhinderte.

Was die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksempfindungen anbetrifft, welche Ptomaine hervorrufen sollen, so kann man denselben schon deshalb nur geringen Werth beimessen, weil die Individualität des Untersuchers dabei eine grosse Rolle spielt. Bei den von mir in ersterer Beziehung angestellten Versuchen, fand ich allerdings oft einen stechenden, zuweilen einen bitteren Geschmack, nie jedoch nahm ich einen gewissen Torpor der Zunge oder gar Würgebewegungen wahr, wie sie Selmi beschreibt. Der Geruch der Rückstände war sehr verschiedenartig und erinnerte zuweilen an den von Fettsäuren, Coniin, Propylamin, Trimethylamin etc.; zuweilen, namentlich beim Zusatz der conc. Schwefelsäure, entwickelte sich ein angenehmer Duft. Ebenso regellos und unclassificirbar war die Art des Rückstandes, bald war er reichlich, bald gering, ringförmig (namentlich Benzin und Chlorof.) angeordnet, oder ausgebreitet, gelblich

gefärbt oder staubartig grau etc. Mikroskopisch zeigten sich amorphe Massen oder eine undeutlich ausgebildete Krystallisation oder endlich Tröpfchen, letztere namentlich bei dem Benzin aus saurer Lösung in der zweiten Periode der Versuche mit Leichentheilen. Hauptsächlich scheint der Rückstand in seiner Farbe und Form von den in Wasser unlöslichen harzartigen oder öligen Begleitstoffen beeinflusst zu werden, welche in ähnlicher Weise auch bei den vegetab. Alcaloiden durch die Zähigkeit, mit der sie aus einem Medium in das andere übergehen, störend auf die Reactionen und die Löslichkeit der Alcaloide in den Medien wirken.

Das Verhalten zu Lackmuspapier war sehr verschieden und ist daher auch nur gelegentlich notirt worden; bald erhielt ich eine alkalische bald eine neutrale, mehrmals sogar eine saure Reaction, je nach dem Praevaliren gewisser Verunreinigungen.

Die mit Fröschen (ran. tempor.) angestellten physiologischen Experimente (subcutane Injection des mit schwefelsäurehaltigem Wasser (1%) aufgenommenen Verdunstungsrückstandes, der bei in anges. aq. unlöslichen Verunreinigungen vorher filtrirt wurde) ergaben negative Resultate; nur der Rückstand des Amylalcohols (7. und 9. Versuch mit Leichenth.) und der des Chloroformextracts behufs der Untersuchung auf Curarin (6. und 8. Versuch mit Leichenth., 5. Versuch mit Blut) ergaben eine vorübergehende Herabsetzung der Respirationsfrequenz und, seltener, eine Verminderung der Pulsschläge und Sensibilität. Stets erholten sich die Versuchsthiere nach einiger Zeit. Die physiologischen Versuche wurden nur deshalb nicht mit der wohl wünschenswerthen Häufigkeit angestellt, weil der dadurch entstehende Zeitverlust den Gang der Untersuchung des einzelnen Praeparates zu sehr in die Länge gezogen hätte und weitere Zersetzungen des Untersuchungsobjects leicht möglich gewesen wären.

Wenn wir nun zu einer kurzen, vergleichenden Charakteristik der Ausschüttelungsflüssigkeiten übergehn, so ist dem bisher Gesagten wenig hinzuzufügen:

Petrolaether trennt sich stets leicht und gut von der Mutterflüssigkeit, er scheidet die extrahirten Verunreinigungen an der Grenze beider Flüssigkeiten aus und nimmt, wie das schon Dragendorff und Köbrich hervorhoben, sowohl aus alcalischer als saurer Lösung so gut wie gar keinen alcaloid-ähnlich reagirenden Stoff auf.

Anders verhalten sich Chloroform und Benzin. Beide, namentlich jedoch letzteres, trennen sich schwer und oft nur mit Hülfe der früher erwähnten Manipulationen von der Mutterflüssigkeit und nehmen Verunreinigungen verschiedener Art: Fettsäuren, Amine, färbende Substanzen etc. auf, welche nach dem Verdunsten einen mehr oder weniger reichlichen, stark riechenden und gefärbten Rückstand hinterlassen. Auffallend ist es, dass nicht etwa die alcalische, sondern im Allgemeinen mehr noch die saure Lösung bei der Behandlung mit Benzin, weniger mit Chloroform, eine reiche Ausbeute an Reactionen gab. Vergleichen wir aber diese Reactionen mit denjenigen, welche der von den meisten Autoren mit Vorliebe angewandte Aether ergiebt, so tritt uns sofort die unbestreitbare Thatsache entgegen, dass der Aetherrückstand viel häufiger Reactionen giebt, welche mit denen vegetabilischer Alcaloide verwechselt werden können. Wir erinnern nur an das von Selmi und Anderen beschriebene Violett beim Fröhde'schen Reagens, an die gleiche Färbung bei Application der concentr. Schwefelsäure, an die Trübung mit Tannin, die Rothfärbung mit Salzsäure, die Violett-färbung mit H_2SO_4 und Kali bichrom. etc. etc.

Betrachten wir dagegen von demselben Gesichtspuncte aus die nach Application des Benzin und Chloroform gewonnenen Reactionen, so ist ja von der mit Jodjodkalium und Jodjodwasserstoff eintretenden Trübung bekannt, dass sie in

der gerichtlichen Chemie vorzugsweise nur für die negative Beweisführung Bedeutung hat, da sie auch durch einfach amidische Körper und Ammoniaksalze hervorgerufen werden kann; ebenso werthlos sind die, nur die Anwesenheit organischer Körper andeutenden Bräunungen mit concentrirten Mineralsäuren. Hierzu kommen die auf einer Reduction beruhenden Reactionen mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak, Ferricyankalium, Jodsäure und Fröhde's Reagens (rehbraun-gelbgrün und blau). Alle diese Reactionen können nicht als specifisch alcaloidische gelten.

Dagegen sahen wir oben, wie selten die auf einer Bildung von Doppelsalzen beruhenden Reactionen mit Goldchlorid und Pikrinsäure eintreten und wie ein positives Resultat mit der letzteren im 2. und 3. Versuch gewissermassen den Höhepunkt des bei Ausschüttelungen mit Benzin und Chloroform zu Erreichenden bildet, wie dann bei fortschreitender Fäulniss nach dem 6. Versuch auch das erstere Reagens seine Wirksamkeit einbüsst und dann bei steigender Alcalescenz der Untersuchungsobjecte die Anzahl der positiven Reactionen immer geringer wird.

Wenn wir einerseits Benzin und Chloroform in einer Gruppe zusammenfassten, so nähert sich andererseits die vierte uns speciell beschäftigende Flüssigkeit, der Amylalcohol, mehr dem Aether. Bei beiden trat die Trübung mit den Gruppenreagentien, die reducirende Wirkung der Fäulnissproducte intensiver und constanter als bei dem Benzin und Chloroform auf. Der Amylalcohol trennte sich sehr langsam und unvollständig von der Mutterflüssigkeit und trotzdem die Verdunstung oft 12—24 Stunden erforderte; übertraf der Rückstand in seiner Wirkung auf die Reagentien doch diejenigen aller vorhergehenden Ausschüttelungen.

Der Amylalcohol liess jedoch nie, wie dies beim Aether geschah, eine Reaction mit Gerbsäure constatiren und nur bis zum 6. Versuch sahen wir eine Trübung mit Platinchlorid.

und Pikrinsäure, während der Aether in allen Versuchen mit allen Reagentien positive Reactionen gab und einzelne Reactionen sich überhaupt nur bei ihm zeigten (s. oben). Demnach lehrt auch bei ihm ein Vergleich der verschiedenen Experimente mit Leichentheilen, dass die gerichtliche Expertise, während sie bei Untersuchungen frischer Leichen die Ptomaine ganz ignoriren darf, bei in Fäulniss übergegangenen von einer gewissen Zeit an — etwa nach zwei Monaten — immer weniger Gefahr läuft, durch alcaloidische Reactionen der Fäulnissproducte irreführt zu werden, und dass — worauf wir auch hier gleich aufmerksam machen wollen — in dieser Periode sich schon ein Unterschied in dem Ergebniss der Untersuchung in Bezug auf die Art der Fäulniss, d. h. die durch geringeren oder stärkeren Luftzutritt bedingten Modificationen derselben sich bemerkbar macht; man vergleiche nur die nach gleichlanger Fäulnissdauer vorgenommenen Versuche I, 6 und I, 8. Noch deutlicher tritt dieser Unterschied in den letzten Versuchen mit Leichentheilen hervor. Somit bewahrheitet sich auch hier die schon früher gemachte Erfahrung, dass ein relativ geringer Luftzutritt die Bildung alcaloidähnlicher Fäulnissproducte erleichtert. Wir kommen nun zu dem Chloroformextract, welcher behufs einer Untersuchung auf Curarin nach dem Schema von Dragendorff zum Schluss dargestellt wird. Die Untersuchung des Verdunstungsrückstandes dieser Extracte gab mehrmals zahlreichere und intensivere Alcaloidreactionen als die der vorhergehenden Chloroformausschüttelungen. Mir scheint, dass diese Thatsache Spuren von dem vorher applicirten und nicht völlig ausgetrockneten Amylalcohol zuzuschreiben ist; jedenfalls gab das physiologische Experiment wohl einigemal Herabsetzung der Athemfrequenz, nie aber den charakteristischen Stillstand der Athmung, wie er schon bei mit minimalen Dosen curarisirten Fröschen eintritt, so dass auch in Bezug auf dieses Alcaloid keine Verwechslung zu befürchten ist. Die

mit Aether gewonnenen Resultate hatten nur insofern für uns ein Interesse, als sie das von anderen Autoren Angegebene grösstentheils bestätigten und uns die Unterschiede zwischen dieser und den anderen Ausschüttelungsflüssigkeiten lehrten.

Wir hielten uns, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, stets an die von Dragendorff in seinem Schema gegebene Reihenfolge der Ausschüttelungen. Dieses Schema giebt uns aber bekanntlich auch die Mittel an die Hand, die einzelnen Alcaloide und Glycoside durch specielle Reactionen gegebenen Falls zu erkennen.

Von dem 6. Versuch mit Leichentheilen an habe ich stets auf diese speciellen Angaben Rücksicht genommen und nur aus dem einfachen Grunde nichts darüber in den Protocollen der Versuche referirt, weil ich stets negative Resultate erhielt. Niemals hatte ich Veranlassung bei der stricten Einhaltung des gegebenen Programmes, weil etwa die angegebenen Reactionen eingetroffen wären, weitere Untersuchungen zur Constatirung der vorliegenden Substanz anzustellen.

Besonders sind in dieser Beziehung die Resultate, welche mit Petrolaether aus alcalischer Lösung erhalten wurden, hervorzuheben: Bekanntlich benutzt Prof. Dragendorff namentlich diese Ausschüttelungsflüssigkeit zur Isolirung der etwa vorhandenen sog. flüchtigen bei gew. Temperatur flüssigen Pflanzenbasen: Coniin, Nicotin, Lobeliin, Spartein etc.; dann die mit Aether arbeitenden Beobachter namentlich von spec. coniinähnlichen flüchtigen Ptomainen berichten, und Selmi geradezu sagt, dass diese die häufigsten und am leichtesten zu wechselnden Ptomaine seien so war a priori eine besonders reiche Ausbeute an Ptomainen mit dem Petrolaether (alc.) zu erwarten. Bei den ersten Versuchen wurden die Uhrschildchen mit ClH (conc) benetzt, ehe die Petrolaetherlösung zur Verdunstung auf dieselben gebracht wurde; ausserdem einer regelmässigen Trübung mit Tannin, die natürlich von keiner Bedeutung war,

trat nur hin und wieder eine undeutliche Reaction mit Ferricyankal. oder Jodjodw. ein. Später wurde eine verd. Lösung von Chlorwasserstoff in Aether, wie sie Dragendorff neuerdings empfahl ¹⁾, angewandt. Beim Zusammentritt beider Flüssigkeiten war eine vorübergehende Trübung bemerkbar, der Rückstand zeigte keinen Mäuseharngeruch, keine alcaloidähnlichen Reactionen und entsprach in der Form seiner Krystalle und in dem Verhalten derselben zum polarisirten Licht den Zerfallsproducten des Coniin, resp. dem Chlorammonium.

Nur in Bezug auf ein Alcoloid war bei stricter Einhaltung des Programmes eine Verwechselung möglich: Ich meine das Cinchonin. Nach dem Schema giebt dasselbe einen krystallinischen Rückstand bei der Ausschüttelung der alcalischen Lösung mit Chloroform; dieser Rückstand soll in schwefelsaurer Lösung mit Jodjodkalium Trübung geben, von conc. Schwefelsäure farblos gelöst werden und keine Murexidreaction mit Chlor und Ammoniak liefern. Alle diese Bedingungen trafen mehrmals in meinen Versuchen ein; trotzdem könnte man sich über die Natur der vorliegenden Substanz durch die Berücksichtigung des Umstandes klar werden, dass Cinchonin mit allen Gruppenreagentien, auch mit Tannin, reichliche Praecipitate giebt.

In Bezug auf die Erkennung des Solanin verweise ich auf das über die Reagentien: H_2SO_4 + Zucker, Selenschwefelsäure und Alcoholschwefelsäure Gesagte und füge hier nur hinzu, dass mit Jodwasser nie bei den Rückständen des Amylalcohol aus alcal. Lösung eine Reaction zu erhalten war, wie wir sie stets beim Curarin finden.

Petrolaether, Benzin, Chloroform und Amylalcohol vermögen in verschieden hohem Grade Wasser, resp. wässrige

1) Dr. G. Dragendorff. „Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen etc.“ Göttingen 1882, pag. 47.

Lösungen aufzunehmen, und nach scheinbar exacter Trennung der beiden mit einander durch Umschütteln innig gemischten Flüssigkeiten, minimale Quantitäten des Wassers festzuhalten. Besonders drastisch trat dieses bekannte Verhalten der Flüssigkeiten bei dem Amylalcohol hervor. Selbst nach vierundzwanzigstündigem Stehenlassen in der Burette zeigte die mit der grössten Sorgfalt abgetrennte klare Amylalcohollösung, falls man sie weitere 24 Stunden aufbewahrte, einige wässrige Tröpfchen an dem Boden der Flasche, die sich unterdessen wieder ausgeschieden hatten.

Das Verhältniss der vier Flüssigkeiten zu einander entspricht in dieser Beziehung demjenigen, welches wir betreffs der Fähigkeit, Ptomaine zu isoliren, fanden. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die Ptomaine, in Wasser gelöst, sich in den Ausschüttelungsflüssigkeiten in fein vertheiltem Zustande befänden und sich demnach von den in Benzin etc. gelösten Alcaloiden vegetabilischer Herkunft unterschieden. Durch mehrfaches Ausschütteln des Benzin etc. mit neutralem Wasser war ein Verlust an vegetab. Alcaloiden — wenigstens bei den meisten — nicht zu befürchten, während, wenn jene Annahme sich bewahrheiten würde, die Ptomaine aus den Ausschüttelungsflüssigkeiten verschwinden müssten. In dem 6. Versuch mit Leichentheilen wurde nun zweimal, in dem 9. dreimal und in dem 10. und 12. fünfmal nach einander in der angedeuteten Weise verfahren. Das Resultat war folgendes: Die mit destillirtem Wasser bearbeiteten Ausschüttelungsflüssigkeiten des 6. Versuchs zeigten keine merkliche Veränderung, die des 9. ergaben eine Abschwächung der Intensität der meisten Reactionen und die des 10. und 12. zeigten keine Spur eines Ptomain mehr.

Zur Controle wurden nun je 1 mgr. Strychnin und Veratrin in 20 ccm. angesäuerten Wassers gelöst, die Lösung alcalisirt und mit je 10 ccm. Benzin zweimal ausgeschüttelt.

Jede der 20 ccm. haltenden Benzinlösungen wurde dann in ähnlicher Weise, wie es bei dem 10. und 12. Versuch beschrieben worden ist, behandelt und liessen trotzdem in den resp. Rückständen die Anwesenheit des betreffenden Alkoloides constatiren. Ein ähnliches Experiment mit Morph. mur., bei welchem Chloroform und Amylalcohol angewandt wurden, gab bei den angestellten Reactionen anfangs kein deutliches Resultat, doch lag hier die Schuld, wie sich später herausstellte, an dem dabei angewandten Reagens. Leider ist es mir nicht mehr möglich, diese Versuche auf andere vegetab. Alcaloide auszudehnen, was jedenfalls bei einer weiteren Verfolgung der Frage geschehen müsste, doch scheint mir soviel aus den bisher gewonnenen Resultaten hervorzugehen, dass diejenigen Fäulnissproducte, welche bei Ausschüttelungen mit Benzin, Chloroform und Amylalcohol alcaloidähnliche Reactionen geben, durch eine mehrfache Behandlung mit aq. dest. entfernt werden können; wenn nun eine Untersuchung der vegetab. Alcaloide das bei dem Strychnin und Veratrin Gefundene bestätigen, so wäre in der Möglichkeit, die Ptomaine durch Auswaschen fortzuschaffen, ein weiteres Hilfsmittel gefunden, in allen fraglichen Fällen Ptomaine von vegetabil. Alcoloiden zu unterscheiden.

Es ist nicht zu leugnen, dass dieses divergirende Verhalten der Ptomaine einerseits, der vegetabil. Alcaloide andererseits auch eine andere Erklärung zulässt, wie sie Selmi andeutet, indem er in denjenigen Fällen, in welchen es auf eine Demonstration der Ptomaine ankomme, verlangt, dass man mindestens das doppelte Quantum Aether nehme. Man könnte nämlich sagen, die Ptomaine lösen sich leicht in angesäuertem Wasser, — darum soll der Uebergang in Aether durch ein grösseres Quantum desselben erleichtert werden, — sie lösen sich sehr schwer und in der bekannten Gradation in den Ausschüttelungsflüssigkeiten und gehn schwer — aber immer

noch viel leichter, als die vegetabilischen Alcaloide, aus diesen Flüssigkeiten in neutrales Wasser über; oder mit anderen Worten: der Uebergang einer Substanz aus einer lösenden Flüssigkeit in die andere geht stets in einer bestimmten Weise vor sich, welche einerseits von den Lösungscoefficienten der beiden Flüssigkeiten in Bezug auf die übergehende Substanz, andererseits von dem gegenseitigen Verhältniss dieser beiden Coefficienten zu einander bedingt ist. Niemals ist der Uebergang aus einer Flüssigkeit in die andere ein vollständiger. Aus letzterem Umstande resultirt, wie leicht ersichtlich, ein Hauptfehler der Methode von Stas-Otto, welchen Selmi rügt, indem er die dadurch entstehende Verschwendung des ohnehin nur geringen Untersuchungsmaterials betont.

Hieran anknüpfend möchte ich mir erlauben, auf zwei andere Uebelstände aufmerksam zu machen, welche der Methode von Stas-Otto im Gegensatz zu der Dragendorff's anhaften. Ich meine einerseits den Zeitaufwand, welcher mit der Verdunstung in dem Vacuum über Schwefelsäure verbunden ist, — dieselbe erforderte oft 10 und mehr Tage — und andererseits den Umstand, dass der Aether sich von der wässrigen Flüssigkeit nach dem Schütteln nicht scharf abschied, wenn nur eine geringe Spur Alcohol trotz der Destillation zurückgeblieben war, während dadurch die Abscheidung des Petrolaethers nicht beeinflusst wurde. Welche Bedeutung dieses verschiedene Verhalten beider Ausschüttelungsflüssigkeiten für die Gewinnung der flüchtigen Alcaloide haben muss, liegt auf der Hand.

Es möchte vielleicht auffallend erscheinen, dass ich bisher hauptsächlich auf die Versuche mit Leichentheilen bei der Besprechung der Ptomaine verwiesen habe; ich hebe daher hier hervor, dass die bei den Versuchen mit Conservirungsalcohol, Hühnereiern, Blut, Kohl und Kartoffeln an-

gestellten Reactionen durchaus nicht einen wesentlichen Unterschied von den ersteren hervortreten liessen, sowohl in Bezug auf das Verhältniss der Resultate der Flüssigkeiten zu einander, als auch in Bezug auf die Art und Weise der Reactionen. Im Allgemeinen lässt sich nur sagen, dass der Conservirungs-alcohol, namentlich der ältere, eine sehr reiche Ausbeute an den bekannten alcaloidähnlichen Reactionen gab, dass die Versuche mit Blut dagegen, wie es auch Köbrich hervorhebt, nur die empfindlichsten Reagentien wirksam waren, während bei den Experimenten mit Hühnereiern ausser dem Amyl-alcohol und Chloroform (s.) alle Ausschüttelungsflüssigkeiten negative Resultate boten.

Die Versuche mit faulenden Vegetabilien sind, weil ich nur ihrer zwei anstellen konnte, von keinem Belange; sie sind nur in sofern erwähnenswerth, als aus ihnen hervorzugehen scheint, dass die uns hier beschäftigenden basischen Fäulniss-producte in einem innigen Zusammenhange mit dem Gehalt des faulenden Körpers an eiweissartigen Bestandtheilen zu stehen scheinen.

Jedenfalls geben uns diese letzten Versuche wenig Aufklärung über die Frage, deren Beantwortung nur zu einem sehr geringen Theil aus unseren Versuchen hervorging und hervorgehen konnte — ich meine die Frage, ob es mehrere Ptomaine gebe und worin dieselben sich unterscheiden.

Ueberblicken wir unsere casuistischen Notizen, so sehen wir die Beobachter die aus Leichentheilen isolirten Fäulniss-producte bald mit Coniin und Nicotin, bald mit Morphin, Narcein, Digitalin, Strychnin, Chinin etc. vergleichen, wobei sie sich bald auf die chemischen, bald hauptsächlich auf die physiologischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen berufen. In allen Fällen wurde der Argwohn, dass nicht ein vegetabilisches Alcaloid, sondern ein Ptomain vorliege,

durch das Nichteintreffen charakteristischer Specialreactionen hervorgerufen und durch Controlversuche begründet. Wenn nun auch zugegeben werden muss, dass die bisherigen Resultate nicht in der Weise, wie es bei den vegetabilischen Alcaloiden constatirt ist, ein charakteristisches Bild der Reactionen für bestimmte, differente Ptomaine aufstellen lässt, wenn uns auch namentlich charakteristische Specialreactionen für Ptomaine fehlen — denn die mit Ferridcyankalium und Palladiumnitrat erhaltenen können als solche nicht gelten — so kann man doch andererseits nicht leugnen, dass eine Gruppierung der Resultate, nach den Ausschüttelungsflüssigkeiten vorgenommen, eine gewisse Uebereinstimmung aufweist. Die in letzterer Beziehung mehr abweichenden Angaben v. Gelder's und Selmi's widersprechen dem nicht, insofern ersterer ein arsenhaltiges Ptomain¹⁾ gefunden hatte und weil letzterer, da es in seinem Plane lag, möglichst prägnante Ptomainreactionen zu erhalten, Massregeln gegen Zersetzung und Verflüchtigung und zur Reinigung der Fäulnissalcalofde traf, die bei der gewöhnlichen gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht nöthig sind und daher von den Anderen vernachlässigt wurden.

Stellen wir dagegen die erwähnten Gruppen einander gegenüber, so müssen wir gestehen, dass die mit Benzin, Chloroform, Amylalcohol und Aether erhaltenen Resultate nicht so weitgehende Unterschiede bieten, dass darauf hin die Annahme verschiedener, nur mit dieser oder jener Flüssigkeit zu erhaltenden Ptomaine berechtigt wäre, vielmehr scheinen

1) Es ist bereits mehrmals die Rede von arsenhaltigen Ptomainen gewesen, ich bemerke daher, um etwaige Missverständnisse zu vermeiden, dass ich diese Substanzen absichtlich nicht berücksichtigte, weil mir kein Material zu einem Vergleich mit den Untersuchungen Selmi's und Anderer (vergl. Th. Husemann Artikel in d. Archiv für Pharmac. a. a. O.) zu Gebote stand.

uns diese Unterschiede mehr graduelle, durch die verschiedene Quantität, die Beimengungen das Stadium der Fäulniss etc. bedingte zu sein, wir können daher nicht Selmi bestimmen, welcher die Ansicht Köbrichs, perhorrescirt, dass nur ein Ptomain existire. Nach Selmi findet man in allen Stadien der bei Luftabschluss vor sich gehenden Fäulniss mehrere Ptomaine, welche entsprechend der Stufenleiter der chemischen Verbindungen von dem Eiweissmolecule bis zu den letzten Zersetzungsproducten desselben variiren. Er unterscheidet flüchtige und feste, giftige und nicht giftige Ptomaine; die einen sollen sich durch Aether, andere durch Amyl-alcohol und nur eins durch Chloroform extrahiren lassen und zwar will er die gleichzeitige Extraction mehrerer Alcaloide durch die verschiedene Krystallbildung derselben mit gewissen Reagentien erkennen (s. oben).

In dem Vorhergehenden ist mehrfach auf den grossen Einfluss hingewiesen worden, welche die bei unserem Verfahren meist nicht zu beseitigenden Verunreinigungen, die ja auch zum grössten Theil aus Fäulnissproducten bestehen, auf die Reactionen hatten. Die organischen fetten Säuren, die Amidosäuren, die Fette und deren Oxydationsproducte, die Ammine etc. fanden sich oft durch Form, Farbe und Geruch des Rückstandes angedeutet. Dass es auch Selmi nicht gelungen ist, die Ptomaine absolut rein darzustellen, betont er selbst ausdrücklich.

Es lässt sich daher, scheint mir, bei dem augenblicklichen Stande der Dinge nicht mit Sicherheit sagen, wie weit die Aehnlichkeit der Ptomaine mit den Alcaloiden geht. Eben-sowenig scheint mir eine Unterscheidung mehrerer Ptomaine, nach dem Bisherigen, mit Sicherheit ausführbar.

Thesen.

1. Eine Verwechslung der vegetabilischen Alcaloide mit Ptomainen kann stets vermieden werden.
 2. Wenn die gerichtlich-chemische Untersuchung auf vegetab. Alcaloide nicht sofort nach der Section einer frischen Leiche möglich ist, so sollten die betreffenden Leichentheile in gefrorenem Zustande aufbewahrt werden.
 3. Bei Epidemien auf dem Lande müsste dem Arzte die Anwendung von Zwangsmassregeln eventuell gestattet sein.
 4. In gewissen Fällen von dilatatio ventriculi genügt die täglich einmalige Application der Hebersonde nicht.
 5. Die bisher übliche Eintheilung der Aconitinarten ist ungenügend.
 6. Bei dilatirender Behandlung der strictura urethrae nützen topographisch-anatomische Kenntnisse wenig.
-