

Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie.

Untersuchung auf chlorsaures Kalium.

Als Graham's höchst interessante Entdeckung¹⁾ bekannt wurde, hielten Manche dieselbe für eine äusserst wichtige Errungenschaft der gerichtlichen Chemie. Was der ruhig beurtheilende Praktiker vorher sah, ist eingetroffen, man hat erkannt, dass die Dialyse nur in sehr seltenen Fällen bei der Ausmittlung mancher Gifte benutzt werden wird; ich für meine Person kann mir in diesem Augenblicke sogar nicht einen einzigen Fall vergegenwärtigen, wo ich sie an die Stelle des üblichen Verfahrens der Ausmittlung setzen würde.

Man versteht bekanntlich unter Dialyse die durch eine feuchte Membran bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper, und lässt man das Gefäss auf Wasser schwimmen, oder hängt man es in Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern, durch das Pergamentpapier hindurch, allmählich in das Wasser über, andere nicht, oder doch nur in weit geringerer Menge. Zu den durchgehenden Körpern gehören die krystallisirenden Körper (Krystalloide, nach Graham), zu den nicht durchgehenden die nicht krystallisirenden Körper (Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen. Salze, Zucker, arsenige Säure, Alkaloide sind z. B. Krystalloide; Eiweiss, Gummi, Schleim sind Colloide.

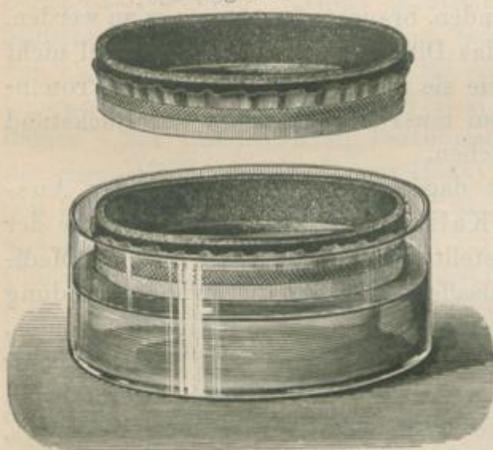
Fig. 19 zeigt einen Dialysationsapparat, den man sich sehr leicht anfertigen kann. Man bildet aus einem 5 bis 8 cm breiten, 30 bis 45 cm langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Reifen auf die Weise, dass man die durch Erwärmen erweichten Enden des Streifens an einander schweisst. Diesen Reifen überspannt man auf der einen Seite mit Pergamentpapier, indem man eine grössere Scheibe des nassen Papiers über denselben legt, das Ueberstehende an die Seitenwand drückt und mittelst Bindfaden festbindet. Nachdem das Papier trocken geworden, muss man durchaus untersuchen, ob es dicht ist, nicht kleine Löcher hat. Man giesst dazu in das entstandene siebförmige Gefäss Wasser und sieht zu, ob dies hier und da durchsickert. Solche Stellen bezeichnet man mit Bleistift, bestreicht sie dann

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CXXI, S. 1.

mit concentrirter Eiweisslösung und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses; dadurch werden die Löcher verstopft.

Ueber die Anwendung des Dialysators braucht dem Obigen nur wenig hinzugefügt zu werden. Man stellt den Dialysator auf Wasser, in einem passend grösseren Gefässe (siehe Fig. 19), und giesst die zu dialysirende Flüssigkeit oder verdünnte Masse in denselben. Je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist und je grösser die Menge des Wassers ausserhalb des Dialysators, desto rascher und vollständiger findet die Abscheidung der Krystalloide statt, desto rascher und vollständiger gehen dieselben aus dem Dialysator durch die Membran nach

Fig. 19.



aussen. Bei einem Versuche Graham's, wo eine Lösung von arseniger Säure in eiweiss-haltigem Wasser dialysirt wurde, die Lösung im Dialysator 5 mm hoch stand und das Wasser, ausserhalb desselben, das 20fache Volumen der Lösung betrug, waren nach 24 Stunden 85 Proc. der arsenigen Säure in Wasser übergegangen. Ein so grosses Volumen Wasser zu nehmen, ist im Allgemeinen nicht rathsam, besser ist es, etwa das

Vierfache vom Volumen der zu dialysirenden Flüssigkeit in das äussere Gefäss zu bringen und es von Zeit zu Zeit, etwa alle 12 Stunden, durch neues Wasser zu ersetzen.

Selbst in dem Falle, dass Speisen und Contenta nur auf Arsen zu untersuchen seien, wird durch die Dialyse nicht viel gewonnen. In der resultirenden Flüssigkeit, dem Diffusate, muss das Vorhandensein von Arsen nachgewiesen werden, und dies kann mit völliger Sicherheit nur auf die Weise geschehen, dass man das Diffusat so weiter bearbeitet, wie die durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirende Flüssigkeit. Beim Vorhandensein von grösseren Mengen arseniger Säure wird allerdings aus dem mit Salzsäure angesäuerten Diffusate ohne Weiteres durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt werden, aber dies ist nicht völlig frei von organischen Substanzen. Das Diffusat unmittelbar in den Wasserstoffapparat zu bringen, um Arsenspiegel zu erhalten, kann wegen des Vorhandenseins von organischen Substanzen und dem eventuellen Vorhandensein von anderen störenden Verbindungen (z. B. Salpetersäuresalzen) auch nicht empfohlen werden.

Ebenso verhält es sich bei der Untersuchung auf Alkaloide. Das Diffusat ist keine reine Lösung des Alkaloids; es muss eingedampft und der Rückstand muss weiter so behandelt werden, wie der Weingeistauszug aus den Substanzen. Schon das Verdampfen einer so grossen Menge von Flüssigkeit ist lästig. Ich habe Pikrotoxin enthaltendes Bier durch Dialyse untersuchen lassen; es wurde weniger Pikrotoxin als ohne Dialyse erhalten, und das Pikrotoxin war nicht bemerkenswerth reiner.

Dass der Dialyse die Untersuchung auf Blausäure und Phosphor vorangehen muss, wenn kein Fingerzeig auf die Natur des Giftes hinweist, und dass man, wenn kein metallisches Gift in dem Diffusate gefunden ist, doch noch nicht behaupten kann, es habe eine Vergiftung mit solchen Giften nicht stattgefunden, brauchte kaum gesagt zu werden. Schwefelmetalle gehen nicht in das Diffusat ein, und auch wohl nicht die Metalle aus Verbindungen, wie sie manche Metallsalze mit Proteinstoffen bilden, z. B. Sublimat. Man muss also jedenfalls den Rückstand im Dialysator auch noch untersuchen.

Vortreffliche Dienste leistet dagegen die Dialyse bei der Ausmittelung des chlorsauren Kaliums, eine Aufgabe, vor die der Gerichtschemiker nicht selten gestellt wird, seitdem das Salz als Medicament wie als Hausmittel bei Halsaffectionen umfangreiche Anwendung gefunden hat. Es besitzt in grösseren Dosen stark giftige Wirkungen, bei fortgesetztem Gebrauche auch schon in kleinen, und bewirkt ausser anderen anatomischen Veränderungen die Umwandlung des Blutes in eine schmierige, chocoladenfarbige Masse. Zur Abscheidung des Salzes, das in den bekannten monoklinen Tafeln krystallisirt, die kühlend und herbe schmecken und etwa in 16 Thln. kalten Wassers, nicht in Alkohol auflöslich sind, bringt man die organischen Massen — eventuell nach gehöriger Vorbereitung durch Zerkleinern und Verdünnen mit Wasser, oder einen Auszug derselben mit heissem Wasser — in den Dialysator, indem man in dem äusseren Gefässe das Wasser während 24 Stunden ein- oder zweimal erneuert¹⁾. Aus den vereinigten Dialysaten scheidet sich nach hinreichender Concentration (eventuell Beseitigung ausgeschiedener heterogener Stoffe durch Filtration) das in nicht zu kleiner Menge vorhandene Kaliumchlorat entweder ohne Weiteres beim Erkalten oder auf Zusatz von absolutem Alkohol ab und kann dann, nach dem Waschen mit Alkohol, durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und leicht identificirt werden. Es entwickelt mit Salzsäure gelinde erwärmt reichlich Chlor; erwärmt man unter Zusatz von etwas Brucin langsam, so tritt Gelbfärbung ein, die bald in Rothgelb und Roth übergeht. — Löst man ein Pröbchen des Salzes in Wasser, versetzt mit etwas verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Vergl. Bischoff: Ueber Vertheilung von Giften im Organismus der Menschen in Vergiftungsfällen, Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 1343 (1883).

und Indigolösung, so tritt auch bei gelindem Erwärmen keine Veränderung ein; werden dann aber einige Tropfen einer Lösung von Natriumsulfit hinzugefügt, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem durch die schweflige Säure die Chlorsäure zu niederen Oxydationsstufen reducirt wird und diese den Farbstoff zerstören ¹⁾.

War es nicht möglich, das chlorsaure Kalium in fester Form abzuscheiden, so prüft man die möglichst concentrirte Lösung, die man beim Eindampfen des Dialysates erhielt, in angegebener Weise. Zum Ueberflusse möge noch bemerkt werden, dass die Brucinreaction nur dann beweisend für die Gegenwart der Chlorsäure ist, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure nicht vorkommt (siehe S. 82).

Wie aus Beobachtungen von Bischoff sich ergibt (a. a. O.), erleidet das chlorsaure Kalium in Mischungen mit feuchten organischen Substanzen, namentlich mit Blut, bald eine Reduction, so dass häufig der chemische Nachweis selbst bei ausgesprochenen und schnell verlaufenden Vergiftungsfällen mit dem Salze nicht mehr möglich sein dürfte. Zur quantitativen Bestimmung des Salzes ermittelt man in der einen Hälfte der (z. B. aus Harn) durch Dialyse erhaltenen Lösung den Gehalt an durch Silbernitrat unmittelbar fällbarem Chlor ²⁾. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird zur Reduction der darin enthaltenen Chlorsäure zu Salzsäure mit Zinkstaub und Essigsäure erhitzt und diese Salzsäure dann gemeinschaftlich mit der von vornherein vorhandenen Salzsäure wiederum durch Silberlösung gefällt. Durch Vergleichung der Ergebnisse der beiden Chlorbestimmungen ergibt sich die Menge des vorhandenen chlorsauren Salzes.

¹⁾ Erfährt die mit der Säure und der Indigtinctur versetzte Flüssigkeit schon beim Erwärmen für sich Entfärbung, so kann dem Chlorate Chlornatrium oder Chlorkalium beigemischt sein, die beide fast regelmässige Bestandtheile organischer Massen sind und Veranlassung zur Bildung von Chlor geben, welches dann die Indigtinctur entfärbt. Die aus den Chloriden freigemachte Salzsäure reagirt mit der aus dem Chlorate entstandenen Chlorsäure nach Gleichung: $\text{HClO}_3 + 5 \text{HCl} = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$.

²⁾ Entsprechend den vorhandenen Chloriden (Chlornatrium u. a. m.).