

seinem Eintritt noch vorhandenen Cyanverbindungen in die unlösliche, und dadurch dem Organismus ferner unschädliche Form des Berlinerblaus verwandelt hatte.

Die Untersuchung der in der Flasche befindlichen Flüssigkeit bewies ausser der Anwesenheit ungemein grosser Mengen von Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium auch noch die von unzersetztem Blutlaugensalz, so wie kohlensaurem und kaustischem Kali. Der auf dem Boden der Flasche lagernde schwarze Bodensatz zeigte sich bei der Untersuchung als aus fein zertheiltem metallischem Eisen bestehend, das sich jedenfalls bei dem, vom Goldarbeiter vorgenommenen Schmelzungsprocess aus dem Kaliumeisencyanür ausgeschieden hatte, und beim Auflösen der Schmelze mit in die Flasche hineingeschlämmt war.

Obgleich in vorstehendem Falle die Anwendung des Eisenoxyduloxys als Gegengift wegen des statt gehabten Zeitverlustes bis zur Einflössung leider nicht von Erfolg gekrönt war, so glaube ich doch durch die in dieser Angelegenheit gemachten Erfahrungen zu der Ansicht berechtigt zu sein, dass durch eine augenblicklich nach der Vergiftung erfolgende Einflössung von Eisenoxyduloxyd ein durch Cyankalium Vergifteter unter sonst nicht gar zu ungünstigen Umständen wohl gerettet werden könnte.

Ueber den Blausäuregehalt der Blüten und Blätter von *Prunus Padus*;

von

Dr. Otto Geiseler.

Von der Traubenkirsche, *Prunus Padus* L., einem durch fast ganz Deutschland in feuchten Wäldern vorkommenden baumartigen Strauche, ist schon die Rinde seit langer Zeit in den Arzneischatz als *Cortex pruni Padi* eingeführt. Sie besitzt frisch gesammelt einen dem Kirsch-

lorbeer ähnlichen Geruch der sich auch beim Trocknen nicht gänzlich verliert, und enthält als hauptsächlich wirksame Bestandtheile, denen sie ihre Aufnahme als Arzneimittel verdankt, Blausäure und ein eigenthümliches, flüchtiges Oel, welches nach Löwig *) hochgelb ist und dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl hat. Die Blausäure findet sich aber nicht bloss in der Rinde, auch in anderen Theilen, wie in Blüten und Blättern, tritt sie in namhafter Menge auf. Duflos hat das aus Traubenkirschenrinde destillirte Wasser, in dem Verhältnisse von 1 Theil Destillat auf 1 Th. Substanz bereitet, untersucht, welches nach ihm 0,10 Proc. oder in einer Unze $\frac{1}{2}$ Gran Blausäure enthielt; ich theile die Ergebnisse einer Prüfung des aus Blüten und Blättern destillirten Wassers auf den Blausäuregehalt in Folgendem mit.

Die Blüten von *Prunus Padus*, welche nach dem Ausschlagen der Blätter in zahlreichen, abstehenden, vier bis fünf Zoll langen Trauben erscheinen, besitzen einen angenehmen, eigenthümlich ätherischen Geruch, in welchem der Blausäuregeruch vorherrschend ist und besonders bei längerer Berührung der Blüten mit Wasser noch deutlicher hervortritt. Dieser Geruch theilt sich auch dem über Blüten destillirten Wasser mit. Zur Bereitung des Traubenkirschenblütenwassers wurden die Blüten der an den Blütenstielen befindlichen Blätter beraubt und dann die ganzen Trauben, die also aus Blüten und Blüthenspindeln bestanden, mit Wasser in einer Blase übergossen, die Nacht hindurch sich selbst überlassen und am nächsten Tage der Destillation unterworfen. Es waren $2\frac{1}{2}$ Pfd. (p. c.) Blüten verwendet und von diesen wurden eben so viel, also etwa 40 Unzen destillirtes Wasser in vier Portionen übergezogen. Es ist dies dasselbe Verhältniss zwischen angewendeter Substanz und erhaltener Quantität, welches bei der Darstel-

*) Poggend. Annal. XXXVI. 555.

lung des Bittermandelwassers und Kirschchlorbeerwassers beobachtet wird.

Die Prüfung des Destillats auf Blausäure geschah nach der von v. Liebig gegebenen volumetrischen Methode, die darauf beruht, dass Silberoxyd und Chlornatrium in dem entstandenen Cyankalium bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich das aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber bestehende Doppelsalz ($KCy + AgCy$) gebildet hat, das durch überschüssiges Alkali nicht zerlegt wird. Man verfährt demnach auf die Weise, dass man die blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, einige Tropfen Chlornatriumlösung hinzufügt und dann eine titrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zufließen lässt, bis der zuletzt entstandene Niederschlag nicht mehr verschwindet und sich in der ganzen Flüssigkeit zu einer schwachen Trübung vertheilt. Es entspricht dann 1 Atom des verbrauchten salpetersauren Silberoxyds genau 2 Atomen Blausäure.

Als Maassflüssigkeit diene die Zehntel-Normal-Silberlösung, in der also $\frac{1}{10}$ Atom geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, in Grammen ausgedrückt = 16,997 Grammen, in Wasser zu 1 Liter = 1000 Grm. gelöst ist. Das Atomgewicht der Cyanwasserstoffsäure, C^2NH , ist 27, für 2 Atome C^2NH demnach 54. 100 C. C. = $\frac{1}{10}$ Liter Silberlösung entsprechen so 0,54 Grm. Blausäure und 1 C. C. derselben Lösung ist folglich = 0,0054 Grammen Blausäure.

Zur Untersuchung wurden jedesmal 54 C. C. des Traubenkirschenblüthenwassers genommen. Bei Anwendung von gerade dieser Menge geben die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung ohne grosse Rechnung den Procentgehalt der Flüssigkeit an. Da nämlich 100 C. C. Silberlösung 0,54 Grm. Blausäure äquivalent sind, so würden diese Cubikcentimeter bei 0,54 Grm. chemisch reiner und nicht verdünnter Blausäure ganz verbraucht werden und jedes Cubikcentimeter würde 1 Proc. der

reinen Substanz vorstellen. Ist aber die Substanz nicht rein, so würde man weniger als 100 C.C. gebrauchen und die wirklich zur Anwendung gekommenen Cubikcentimeter wären die Procente an chemisch reiner Substanz. Letzterer Fall findet hier statt, denn das aus den Blüthen von *Prunus Padus* destillirte Wasser ist als eine sehr verdünnte Blausäure zu betrachten. Man müsste also eigentlich nur 0,54 C.C. des zu untersuchenden Wassers anwenden, wenn man aus den verbrauchten Cubikcentimetern Silberlösung unmittelbar den Procentgehalt ablesen wollte; wegen des geringen Blausäuregehaltes aber nimmt man das Hundertfache von 0,54 C.C., also 54 C.C., und rückt nachher das Komma bei den gefundenen Zahlen, welche die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung anzeigen, um zwei Stellen weiter links.

Gehen wir nun zur Prüfung selbst über. Das Destillat war durch fractionirte Destillation, wie oben angeführt, in vier Theile getheilt.

Der erste Theil, aus 3jx 3vj bestehend, verlangte im Mittel von zwei Versuchen

1,2 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung = 0,012 Proc. wasserleere
Blausäure;

der zweite = 3xj 3jv im Mittel von zwei Versuchen

0,85 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung = 0,0085 Proc. wasserleere
Blausäure;

der dritte = 3jx 3vj im Mittel von zwei Versuchen

0,45 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung = 0,0045 Proc. wasserleere
Blausäure;

der vierte = 3xj 3vj im Mittel von zwei Versuchen

0,3 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung = 0,003 Proc. wasserleere
Blausäure.

Ein Gemisch aus den vier einzelnen Theilen gab mit 0,6 C.C. Silberlösung eine Trübung und zeigte somit einen Procentgehalt von 0,006 wasserleerer Blausäure an.

Diese Resultate ergeben, dass die bei der Destillation

zuerst übergehende Portion die an Cyanwasserstoffsäure reichste ist, und dass der Gehalt an Blausäure also allmählig abnimmt. Es wurde aber auch hier die Beobachtung gemacht, die man bei der Bereitung des officinellen Bittermandelwassers wahrnimmt, dass nämlich die Blausäure, wenn schon das dem angewendeten Material entsprechende Quantum Wasser gewonnen ist, noch nicht vollständig ausgetrieben ist, sondern bei fortgesetzter Destillation immer im Destillate noch in nachweisbarer Menge auftritt. Die nach Gewinnung der vorgeschriebenen Menge Wasser übergezogenen 30 Unzen gaben auch hier noch einen Procentgehalt von 0,0025, da 2×54 C.C. destillirtes Wasser 0,5 C.C. Silberlösung verlangten.

Aus den Resultaten ist ferner ersichtlich, dass das Traubenkirschenblüthenwasser in Bezug auf den Blausäuregehalt bedeutend schwächer als das Bittermandelwasser ist. Letzteres soll nach der 6. Ausgabe der Preussischen Pharmacopöe in einer Unze $\frac{2}{3}$ Gran wasserfreie Blausäure enthalten, während bei ersterem nur sehr kleine Bruchtheile zum Vorschein kommen, wenn man die Procente in Grane umrechnet, nach der einfachen Proportion: $100 : 480 = \text{die gefundenen Procente} : x$. Es würden dann:

- 1) 0,012 Proc. = $\frac{1}{17}$ Gran wasserfreie HCy in 1 Unze
- 2) 0,0085 " = $\frac{1}{23}$ " " "
- 3) 0,0045 " = $\frac{1}{46}$ " " "
- 4) 0,003 " = $\frac{1}{69}$ " " "

(Gemisch) 0,006 Pc. = $\frac{1}{35}$ Gran wasserfreie HCy in 1 Unze gefunden werden. Demnach ist der Blausäuregehalt des aus Traubenkirschenblüthen destillirten Wassers fast 24mal geringer, als der des Bittermandelwassers.

Die *Aqua foliorum pruni Padi* wurde ganz in derselben Weise und nach demselben Verhältnisse, wie bei *Aqua florum pruni Padi* angeführt ist, bereitet; 1 Unze destillirtes Wasser entsprach gleichfalls 1 Unze angewendeter Blätter. Diese waren im Monat Juli abgepflückt,

vollkommen ausgewachsen, und hatten bereits die hellgrüne mit der dunkelgrünen Farbe vertauscht. Dem aus ihnen destillirten Wasser fehlte der liebliche Geruch des Traubenkirschenblüthenwassers; dagegen trat mehr ein dem Kirschlorbeer ähnlicher Geruch hervor.

Bei der Untersuchung dieses Wassers erforderten 54 C.C. desselben 3,6 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung bis zur Trübung, enthielten also 0,036 Proc. wasserleere Blausäure, oder in 1 Unze war fast $\frac{1}{6}$ Gran wasserleere Blausäure vorhanden.

Somit erreicht zwar der Blausäuregehalt des aus Traubenkirschenblättern destillirten Wassers auch nicht den des Bittermandelwassers, da er sich um die Hälfte geringer herausstellt; doch liesse sich derselbe leicht erhöhen, wenn das Verhältniss zwischen Blättern und Destillat geändert würde, oder Blätter des ersten Frühjahrs zur Verwendung kämen, von denen vielleicht ein grösserer Reichthum an Cyanwasserstoffsäure zu erwarten steht, als von denen einer späteren Jahreszeit. Hierfür sprechen auch die Angaben von Duflos, nach denen sich, wenn man auf 3 Theile Blätter 2 Theile Destillat rechnet, eine *Aqua foliorum pruni Padi* darstellen lässt, welche mit dem Bittermandelwasser rücksichtlich des Cyangehalts übereinkommt. Sollte aber auch die gleiche Quantität Blausäure für dieses Wasser nicht erlangt werden können, da nasse oder trockne Witterung und vorzüglich die geographische Lage und das dadurch bedingte Klima einen wesentlichen Einfluss auf die Erzeugung der Blausäure oder der Blausäure liefernden Stoffe ausüben: so könnte doch immerhin, wenn die Cyanwasserstoffsäure als der allein wirksame Bestandtheil der Wasser angesehen wird, das Traubenkirschenblätterwasser wenigstens mit dem Kirschlorbeerwasser rivalisiren, zumal *Prunus Lauro-Cerasus* kaum noch in unseren Breiten gedeiht, während *Prunus Padus* zu den spontanen Gewächsen zu zählen ist.

