

Erster, chemischer Theil.

1. Capitel.

Physikalische und chemische Eigenschaften des P.

Der Phosphor ist ein Metalloid, das ohne Verbindung mit anderen Stoffen, namentlich Sauerstoff, nirgends in der Natur vorkommt. — Als Element ist er in der Cerebrinsäure und Oleophosphorsäure des Gehirns und Rückenmarkes und in der Cerebrinsäure, welche im Blute gefunden worden, enthalten. Nach *Mulder* bildet er einen wesentlichen Bestandtheil von Eiweis und Faserstoff, in denen er nach *E. Mitscherlich* zu $\frac{1}{3}\%$ enthalten sein soll, während Andere, namentlich *Liebig* und *Strecker*, das Vorhandensein von unoxydirtem P. in diesen Proteinkörpern gänzlich leugnen oder unentschieden lassen. — Der reine P. ist weiss, durchscheinend, von der Consistenz festen Wachses, schmilzt bei 44° C, hat ein spezifisches Gewicht von 1,83, ein Aequivalentgewicht von 31,0, krystallisirt aus Auflösungen in Rhombendodekaedern und hat eine ausserordentliche Neigung sich mit Sauerstoff zu verbinden; desshalb entzündet er sich sehr leicht und verdunstet, der Luft ausgesetzt, fortwährend, selbst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Dieser Dunst leuchtet im Dunkeln, riecht knoblauchartig und besteht aus den niedrigsten bis höchsten Oxydationsstufen des P. Dieses Leuchten hängt nur von der Verbindung des Sauerstoffs mit dem P. ab, denn dass der P. weder in der Toricellischen Leere bis zum Kochen erhitzt noch in chemisch reinem Stickgas und Wasserstoffgas leuchtet, hat *Fischer* in *Erdmann's* und *Marchand's Journal für pr. Chemie* B. 35, bewiesen. Ein Theil des Sauerstoffs der umgebenden feuchten Luft verwandelt sich beim Verdunsten des P. in Ozon, wie *v. Bibra* und *de Vry* deutlich erkannt haben. Wahrscheinlich ist, dass auch unter Wasser der P. sich allmählig aus der dem Wasser mechanisch beigemengten Luft

oxydirt, daß das überstehende Wasser bald sauer zu reagiren anfängt. In nicht sauerstoffhaltigen Gasen verdunstet der P. als reiner P.; denn „wenn man P. in ein Glasrohr, welches mit Wasserstoff gefüllt ist, einschliesst und das eine Ende desselben kälter hält, als das andere, so setzen sich in dem kälteren Theile bald Krystalle von P. an“ (Casper's V.-J.-S. B. 13, S. 289). Durch das Tageslicht wird der P. allmählig, selbst im leeren Raume, von aussen nach innen zu undurchsichtig und gelblich. Durch andauernde Einwirkung von Sonnenlicht oder durch Hitze von 230—250° C wird er in eine isomere Modifikation, den amorphen, rothen P. umgewandelt, welche erst bei 200° zu leuchten anfängt und bei 260° sich wieder in gewöhnlichen P. zurückbildet. — Der P. ist in Wasser vollständig unlöslich. Von 92grädigem Alkohol wird etwa 1 Th. in 400 bis 450 Th., von Schwefeläther etwa 1 Th. in 80 Th., von fetten Oelen 1 Th. in 40 bis 48 Th., von ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff noch weit mehr gelöst.

Alkohol und Aether hemmen das Leuchten des P. bis sie verdunstet sind, die Gegenwart von Terpentinöl verhindert bei der Destillation, nach *Mitscherlich's* Angabe, das Leuchten andauernd; stark leuchtet dagegen die Auflösung in fettem Oele schon beim Oeffnen des Glases in gewöhnlicher Zimmertemperatur, fast gar nicht oder nur sehr wenig dagegen in sehr niederer Temperatur.

Die Auflösung in absolutem Alkohol verdunstet bei gewöhnlicher Zimmertemperatur so rasch, dass noch unoxydirt P. in Bröckelchen auf dem Boden des Schälchens zurückbleibt. Die Auflösung des P. in Schwefeläther lässt bei niedriger werdender Temperatur schnell eine Masse von P.-Krystallen zu Boden fallen.

Auch in Auflösungen oxydirt der P. bei Luftzutritt. — Eine Auflösung in Alkohol reagirt sehr bald entschieden sauer, wenn sie nicht sorgfältig verkorkt gehalten wird. Um stets ein säurefreies Präparat zu haben, muss die Auflösung von Zeit zu Zeit frisch bereitet und im Kühlen aufbewahrt werden. Sehr alter Alc. pt., welcher schon lange sauer reagirte, bekommt einen Aethergeruch, wahrscheinlich von gebildetem Aether phosphorosus. — In der Auflösung in fettem Oel verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter freiem Luftzutritt allmählig aller P. in phosphorige Säure, so dass in einem unbedeckten Schälchen die obersten Oelschichten sehr bald und später beim Umrühren auch die unteren nicht mehr leuchten. — Der Gedanke mancher Homöopathen der alten Schule, dass P. in den höhern Verdünnungen des Alc. pt. sich nicht mehr oxydirt, widerspricht allen

bisherigen chemischen Anschauungen, nach welchen der P. seine chemischen Eigenschaften, wie alle andern Körper, auch in der feinsten Zertheilung behält.

Die bis jetzt genau bekannten Verbindungen des P mit dem Sauerstoff sind die unterphosphorige Säure ($P O$), die phosphorige Säure ($P O_3$) und die Phosphorsäure ($P O_5$) in ihren verschiedenen Abarten. Unsere gewöhnliche officinelle P.-Säure enthält drei Aequivalente Wasser ($P O_5 + 3 H O$), wird sie bis gegen $212^\circ C$ erhitzt, so verliert sie ein Aeq. Wasser und wird zur Pyrophosphorsäure ($P O_5 + 2 H O$), welche zum Glühen erhitzt noch ein Aeq. Wasser verliert und zur Metaphosphorsäure ($P O_5 + H O$) wird. Durch Kochen mit Wasser werden beide letztern Säuren in die gewöhnliche P.-Säure zurückverwandelt. Alle diese Säuren sind sehr leicht im Wasser löslich; dass es aber noch tiefere Oxydationsstufen des P. giebt, geht aus den Versuchen a, b, c und d. (siehe unten) klar hervor und aus b und d noch ausserdem, dass nur die niedrigsten Oxydationsstufen in statu nascendi leuchten.

Das Resultat des Verbrennens von P. mit heller Flamme in trockener Luft ist wasserfreie P.-Säure.

P. mit Kalk- oder Kalihydrat erhitzt, verbindet sich mit Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff ($P H_3$), welcher bei Berührung mit der Luft sich von selbst entzündet, aber diese Eigenschaft nach *Dumas* verliert, wenn er mit Aetherdampf gemischt wird. P.-Wasserstoff der durch Kochen concentrirter phosphoriger Säure gewonnen wird, entzündet sich nicht freiwillig an der Luft.

Mit dem Schwefel verbindet sich der P. durch Schmelzen in mehreren Verhältnissen. Merkwürdig ist, dass eine Verunreinigung des P. durch nur $\frac{1}{1000}$ Schwefel die P.-Stücke weit spröder und viel leichter entzündlich macht. (*Strecker.*)

In trockenem Chlorgas verbrennt der P. ohne Gegenwart von Sauerstoff mit heller aber weit weniger leuchtender Flamme unter grosser Wärmeentwicklung, indem sich P.-Chlorür ($P C_3$) und P.-Chlorid ($P C_5$) bilden.

Mit Jod geht der P. zwei Verbindungen ein, die den Formeln $P J_2$ und $P J_3$ entsprechen.

Direkt vereinigt er sich auch mit mehreren Metallen z. B. mit Calcium, Kalium, Eisen, Kupfer etc.

Der im Handel vorkommende P. ist sehr häufig mit Arsenik verunreinigt, worauf er nach Anleitung der Versuche h und i (siehe unten) geprüft wird.

Versuche:

Die Versuche a—d beweisen, dass die unterphosphorige Säure nicht die niedrigste Oxydationsstufe des P. ist.

a.

„Wenn man in eine zweihalsige Woulf'sche Flasche P.-Stücke bringt und den Boden derselben so weit mit Wasser bedeckt, dass die P.-Stücke noch über das Wasser hervorragen, so füllt sich in kurzer Zeit die Flasche mit P.-Dämpfen. Verbindet man durch ein gebogenes Glasrohr den einen Tubulus mit einer zweiten Flasche, lässt das Glasrohr bis auf den Boden derselben reichen, füllt sie halb mit Wasser an und bringt hierauf durch einen ebenfalls auf den Boden reichenden Glastrichter des einen Tubulus der ersten Flasche jetzt ebenfalls Wasser in dieselbe, so werden die Dämpfe, die in dieser Flasche befindlich sind, in die zweite getrieben und nehmen ihren Weg durch das Wasser. Aber sie erscheinen auf der Oberfläche desselben wieder in Dampfform. Wenn der P.-Rauch allein aus Säuren desselben bestände, so müssten diese vom Wasser absorbirt sein: füllt man die zweite Flasche mit Kalilösung, so treten dieselben Erscheinungen auf; noch mehr aber als vom Wasser müssen die Säuren von einer so starken Base, als Kali ist, zurückgehalten werden. Dass aber dies in der That der Fall ist, zeigt sich dadurch, dass, wenn dem reinen Wasser in der Flasche Lakmustinktur zugesetzt wird, dieses zuerst geröthet und später, wiederholt man den Versuch, entfärbt wird. Es sind also wirklich Säuren durch das Wasser gegangen und zurückgehalten worden. Der übergehende Dampf aber hat deutlichen P.-Geruch und behält diese Eigenschaften auch noch, wenn er durch eine weitere Röhre mit frisch geglühtem Chlorcalcium geleitet wird, wodurch er getrocknet wird. Lässt man die Flasche mit den P.-Stücken einige Stunden stehen, so ist der Dampf in derselben fast gänzlich verschwunden. Treibt man aber die Luft, die über den P.-Stücken befindlich, jetzt wieder durch Kalilauge und hierauf über Chlorcalcium, so zeigt sich nichts destoweniger der dem P. eigenthümliche Geruch.“
E. v. Bibra und *Dr. L. Geist*. l. c. (S. 50—51).

b.

Den eben beschriebenen Versuch von *v. Bibra* habe ich selbst wiederholt angestellt. Die Dämpfe aus der ersten Flasche wurden durch ein Glasrohr in die zweite getrieben, in der sie Wasser und ein anderes Mal Kalilösung durchstrichen, um auf der Oberfläche in

derselben Gestalt wieder zu erscheinen. Leuchten der Dämpfe habe ich nur in der ersten Flasche und zwar nur so lange bemerkt, als P.-Theile noch unbedeckt von Wasser waren.

c.

„Leitet man durch ein Rohr, worin P.-Stückchen hineingelegt und welches man mit Papier umwickelt hat, atmosphärische Luft, so leuchtet die aus dem Rohre ausströmende Luft nicht allein in der Richtung, in welcher sie von den Lichtstrahlen des leuchtenden P. getroffen wird, sondern sie steigt auch von dem Ende des Rohrs wie eine leuchtende Wolke in die Höhe, welches beweist, dass der P.-Dampf sich nur allmählig mit dem Sauerstoff der Luft verbindet.“ (Caspar's V.-J.-S. Bd. 13, S. 289.)

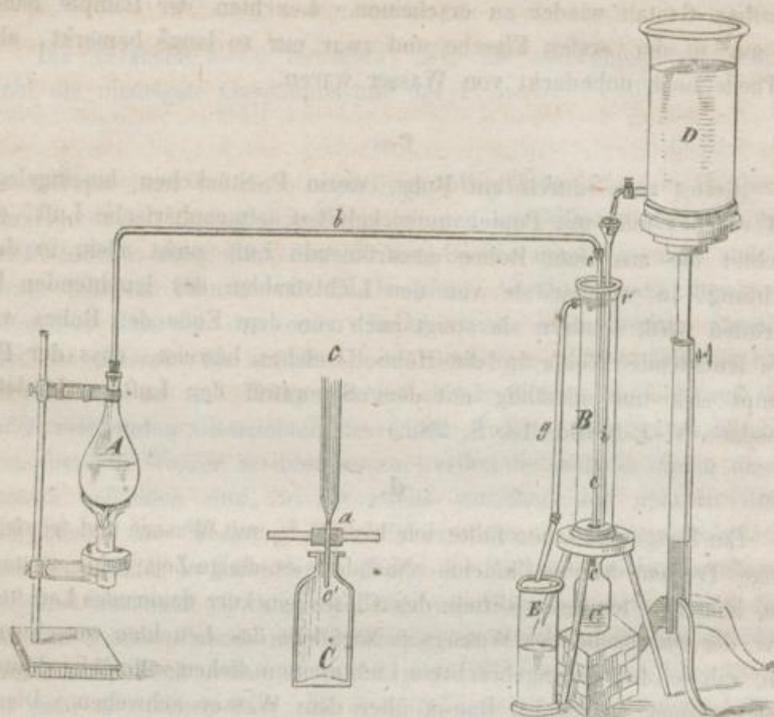
d.

Ein Reagensgläschen füllte ich bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser und tröpfelte einige Tropfen Alc. pt. hinein. Nachdem es einige Zeit ruhig gestanden, bemerkte ich beim Rütteln des Glases ein kurz dauerndes Leuchten über der Oberfläche des Wassers. Nachdem das Leuchten verschwunden, sah ich bei herbeigebrachtem Lichte einen dicken, allmählig dünner und niedriger werdenden Dampf über dem Wasser schweben. Dieser Dampf leuchtete nicht im Dunkeln und sank nach und nach zum Wasserspiegel herab. Bei erneutem Schütteln wiederholten sich alle Erscheinungen mehrere Male. — Diesen Versuch habe ich mehrfach und stets mit demselben Erfolge angestellt.

e.

P. wird durch folgenden Versuch als P. nachgewiesen, selbst wenn er nur $\frac{1}{100000}$ des Gewichts einer Masse beträgt, in der er vertheilt ist.

„Das empfindlichste Mittel P. zu entdecken besteht darin, dass man die verdächtige Substanz, besonders wenn es Mehl ist, mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser versetzt und in einem Kolben A der Destillation unterwirft; mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr b in Verbindung und dieses mit einem gläsernen Kühlrohr c c c, welches durch den Boden des Cylinders B, worin es mit einem Kork a befestigt ist, hindurch geht und in ein Gefäss C mündet. Aus dem Gefäss D lässt man durch einen Hahn kaltes Wasser in den Trichter i i fließen, dessen unteres offenes Ende auf dem Boden des Gefässes B ruht; dadurch findet in diesem ein aufsteigender



Strom von kaltem Wasser statt, wodurch die in das Rohr *c* einströmenden Wasserdämpfe abgekühlt werden, das erwärmte Wasser fließt durch das Rohr *g* in das Gefäß *E* ab. — Da wo die Wasserdämpfe oben bei *r* in den abgekühlten Theil des Kühlrohrs einströmen, bemerkt man im Dunkeln fortdauernd das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring. Man kann, wenn man 5 Unzen einer Masse zur Destillation verwendet, die nur $\frac{1}{40}$ Gran P., also $\frac{1}{1000}$ % oder nur $\frac{1}{100000}$ P. enthält, über 3 Unzen abdestilliren, welches über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; es konnte ununterbrochen deutlich wahrgenommen werden. Die Destillation wurde bei einem für diesen Zweck angestellten Versuch nach einer halben Stunde unterbrochen und der Kolben offen 14 Tage hingestellt, dann die Destillation wiederholt und das Leuchten ebenso vollständig wie vorher beobachtet. Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des P. überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol oder Terpentinöl, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt; da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt das Leuchten auch sehr bald ein. Ein Zusatz von Terpentinöl verhindert das Leuchten, bei forensischen Un-

tersuchungen kommt eine solche Beimengung jedoch nicht vor; da die Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt wird, ist Ammoniak nicht weiter störend.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfließt, findet man P.-Kügelchen. 5 Unzen einer Masse, welche $\frac{1}{3}$ Gran P. enthält, geben so viel P.-Kügelchen, dass der zehnte Theil hinreichend war, sie als P. zu erkennen; einen Theil desselben kann man mit Alkohol abwaschen und auf das Filtrum bringen; wenn dies an einem warmen Ort getrocknet wird, so schmilzt der P. und entzündet sich unter den ihm eigenen Erscheinungen.“

(*E. Mitscherlich* in Caspar's V.-J.-S. für gerichtliche Medizin, Bd. 8, S. 6—8 und im Journal für praktische Chemie, Bd. 66, S. 238.)

f.

P. wird als P. nachgewiesen, selbst wenn er nur $\frac{1}{200000}$ des Gewichts einer organischen Masse ist, in welcher er sich mechanisch vertheilt befindet, auf folgende Weise:

„Die organischen Massen werden, wenn sie es noch nicht sind, mit Wasser verflüssigt, darauf nach der Quantität 5 bis 15 Linsengrosse Stückchen Schwefel hineingeworfen, die ganze Masse bis zur schwachsauern Reaction mit Schwefelsäure versetzt und nun einer halbstündigen Destillation aus einer Retorte mit gut gekühlter Vorlage unterworfen. Der etwa vorhandene P. vereinigt sich dann mit dem Schwefel, wiewohl ein geringer Theil davon mit den Wasserdämpfen übergeht (daher man, wenn die Destillation an einem dunklen Orte geschieht, mehr oder weniger ein Leuchten und Rauchen dabei bemerkt) und dem Destillat die Eigenschaft ertheilt, sich durch Arg. nitr. zu schwärzen und mit Salpetersäure versetzt und verdunstet einen Rückstand von P.-Säure zu geben, indem der übergehende P. in P.-Säure sich verwandelt und, bei grösserer Menge selbst in Substanz abgeschieden, in dem Destillat bemerkt wird. Nach dem Erkalten werden die Schwefelstückchen wieder aus dem Wasser hervorgesucht und ab gespült. Einige der Schwefelstückchen verwendet man zu beweisenden Prüfungen. Diese sind scheinbar unverändert geblieben, aber sie haben durch den P.-Gehalt die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten, wenn man sie zerreibt und im Wasserbade erwärmt, und neben Schwefelsäure auch P.-Säure hervorzubringen, wenn man sie mit Salpetersäure kocht. Andere Schwefelstückchen bewahrt man unter Wasser, die jedoch bei geringem P.-Gehalt nach längerer Zeit nicht

mehr leuchten, aber P.-Säure entwickeln lassen. *Lipowitz* will mit diesem Verfahren den P. nachgewiesen haben, wenn er nur $\frac{1}{140000}$ von der Mischung betrug.“

(*Lipowitz* in *Poggendorf's Annalen* XC und in *Caspar's V.-J.-S.* für gerichtl. Medizin, Bd. 13, S. 92 und 93.)

Dr. *Birkner*, welcher diese Angaben in *Caspar's V.-J.-S.* Bd. 13, S. 93—97 durch Versuche bestätigt, giebt den durch diese Methode nachweisbaren Bruchtheil des P. auf $\frac{1}{200000}$ an.

g.

$\frac{1}{448000}$ Gran P. wird in Weingeistauflösung durch Arg. nitr. deutlich nachgewiesen folgendermassen:

Eine bis $\frac{3}{4}$ mit Alkohol von 92° gefüllte weisse Glassflasche, auf deren Boden ein Stück reiner P. sich befand, stellte ich nach abgenommenem Stöpsel in heisses Wasser, bis der P. vollständig geschmolzen war, und schüttelte nach Verschluss anhaltend so lange, bis der P. in feinen Kügelchen, welche nicht mehr zusammenflossen, zu Boden fiel. Nach vollständiger Abkühlung filtrirte ich den überstehenden Alkohol schnell durch schwedisches Filtrirpapier und füllte ein Glas bis dicht an den verschliessenden Stöpsel. Von diesem Alc. pt. vermischte ich einen Theil mit 9 Theilen reinem Alkohol von gleicher Stärke und bezeichnete diese Mischung als erste Verdünnung. Von dieser 1. Verdünnung vermischte ich wieder 1 Theil mit 9 Theilen reinem Alkohol und bildete so die 2. dann die 3. und 4. Verdünnung.

Eine Lösung Arg. nitr. zur 1. Verd. getropft, erzeugt eine intensiv schwarze, zur 2. eine dunkelbraune, zur 3. eine hellbraune und dünnere, zur 4. gar keine Trübung mehr. Die Reaction tritt sofort ein, und hierauf ist der grösste Werth zu legen, da nach längerem Stehen im Tageslichte auch reiner Alkohol nach Zusatz einer Lösung von Arg. nitr. in dem einen Falle früher, in dem andern später, sich bräunt. Die Trübung und Bräunung hängt, wie bekannt, von der Reduction des Silberoxyds zu metallischem Silber ab.

Eine vergleichende Wägung von 92grädigem Alkohol und Alc. pt. derselben Stärke bei derselben Temperatur im Piknometer auf einer sehr feinen chemischen Wage ergab, dass in 100 Theilen des Alc. pt. 0,223 Theile P. enthalten waren.

Es verhält sich also

$$\begin{aligned} 0,223 : 1 &= 100 : x \\ 223 : 1 &= 100000 : x \\ 223 x &= 100000 \end{aligned}$$

$$223 | 100000 | 448,431 = x$$

In 448 Theilen Alc. pt., bereitet mit Alkohol von 92°, ist also 1 Theil P. enthalten; es löst sich demnach 1 Gran P. in 448 Gran Alkohol von 92°. In der 3. Verd. von Alc. pt. wird demnach durch Arg. nitr. $\frac{1}{448000}$ Gran P. noch deutlich nachgewiesen.

Prüfung des P. auf Arsenik.

h.

Unter einer Glasglocke verbrannte ich zu wiederholten Malen kleine Stücke des zu meinen Prüfungen verwandten P. Die schneeförmige P.-Säure, welche auf den als Unterlage dienenden Teller gefallen war, löste ich in destillirtem Wasser auf und liess Schwefelwasserstoff, frisch bereitet, ein Weilchen durch die Lösung streichen. Keinerlei Trübung zeigte selbst nach tagelangem Stehen einen fremdartigen Bestandtheil an, während der Zusatz von $\frac{1}{100}$ Gran Arsenik sofort die charakteristische Färbung des Schwefelarsens in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Probenflüssigkeit erzeugte.

i.

Ein Reagensglas füllte ich zu $\frac{1}{3}$ mit reiner starker Salpetersäure, in welche ich ein Stück des zu meinen Prüfungen verwandten P. warf. Schon bei gelindem Erwärmen schmolz der P. rasch und rothe Dämpfe salpetriger Säure strömten lebhaft empor. Nachdem aller P. gelöst, setzte ich ein neues Stück zu und fuhr damit fort, bis das Gewicht des gelösten P. nach meiner Ansicht ungefähr $\frac{1}{12}$ des Gewichts der angewendeten Salpetersäure betrug. Die Lösung wurde nun in einem Porcellanschälchen so lange abgedampft, dass salpetrigsaure Dämpfe weder durch Geruch noch durch einen in kaustisches Ammoniak getauchten Glasstab zu entdecken waren. Nachdem ich die so erhaltene syrupdicke Flüssigkeit durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das erste Niveau gebracht hatte, liess ich frisch bereitetes Schwefelwasserstoffgas einwirken, ohne dadurch, selbst nach längerem Stehen, eine Trübung zu erzeugen.

2. Capitel.

Welche Veränderungen erfährt der P. im lebenden Organismus.

„*Alphons le Roi*“ (vid. *Daniel Lobstein* S. 43 und *Bouttatz* S. 69) erwähnt einer Frau, „welche ein Gran P. einem fauligen Fieber entriss, die jedoch durch Unvorsichtigkeit schnell darauf starb.“ Bei der Leichenöffnung wurden die Eingeweide leuchtend gefunden.

Brera's Kranke (vid. unten S. 707) erhielt eine Auflösung von 2 Gran in Oel als Klystier Morgens. — Am andern Tage Nachmittags 4 Uhr war die Frau todt. Bei der Section fand man diese Lösung unverändert im Dickdarm, und aus dem angestochenen Magen strömte weisser Dunst mit Knoblauchsgeruch, der sich am Lichte entzündete.

Unter VIII im physiol. Theile ist zu lesen, wie aus dem After einer durch 3 Gr. P. vergifteten Person, die nur noch 12 St. lebte, 48 Stunden nach dem Tode grauweissliche, nach Knoblauch riechende Dämpfe strömten.

20 Stunden nach der Einverleibung von 5 gtt. Ol. pt. ins Maul roch der Mageninhalt eines Frosches noch deutlich nach P. (vid. physiol. Theil Nr. 45).

20 Stunden nach der Vergiftung rauchte es nach abgeschnittenem Kopfe einem Frosche aus dem Schlunde (vid. physiol. Th. Nr. 47).

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass selbst kleine Quantitäten P. ziemlich lange im Magen und Darmkanal verweilen können, ohne oxydirt zu werden. — Wie aber gelangt der P. in den Kreislauf?

Wenn fettes Oel durch den pankreatischen Saft in Emulsion verwandelt oder auch ohne diese Verarbeitung von den Darnzotten aufgenommen wird, so lässt sich vermuthen, dass Ol. pt. denselben Weg gehe. Die Trübungen unter der pleura pulmonalis mit öligem Inhalt nach Einspritzungen von Ol. pt. in den Mastdarm (vid. Nr. 18, 19, 20, 53 und 54 im phys. Th.) scheinen nur diese Erklärung zuzulassen.

Wenn aus der schnellen Einwirkung des Alkohol vom Magen aus auf das Sensorium mit Recht geschlossen wird, dass derselbe schnell und unverändert in die Venen gelange, so widerstreitet nichts der Vermuthung, dass Alc. pt. sich ebenso verhalte.

Dass Alc. pt. und Ol. pt. in den Versuchen unter l und k bei viel geringerer Wärme der umgebenden Luft als des lebenden Organismus thierische Blase nicht durchdrangen, kann als gültiger Gegenbeweis nicht angeführt werden, während der Versuch unter m wahr-

scheinlich macht, dass P. in Aether aufgelöst im Magen und Darmkanal schnell aufgesogen werden.

Wenn ungelöster P. in den Darmkanal gelangt und tödtend wirkt, ohne wesentliche Veränderungen in den ersten Wegen erzeugt zu haben, wie unter Anderem die Sectionen unter VIII und IX und XX im phys. Th. beweisen, so muss angenommen werden, dass P. auch in diesen Fällen in den Kreislauf gelangt war.

Auf die Frage, wie er dahin gelangt sei, können wir nur mit zwei Möglichkeiten antworten.

Erstlich vermittelt der allerdings geringe Sauerstoffgehalt der Darmgase wahrscheinlich die Umwandlung eines kleinen Theiles P. in seine niedern Oxydationsstufen, welche eben so gut aufgesogen werden könnten, als der unoxydirte P.-Dunst, welcher aus nicht eingehülltem P. laut Versuch c sich sicher entwickelt; zweitens aber kann dem Fettgehalte des Darminhaltes die Fähigkeit P. aufzulösen und so den Darmzotten zu überliefern, gewiss nicht ganz abgesprochen werden.

Für die Aufsaugung von P.-Dunst spricht beweisend, dass unter XX des phyl. Thls. P.-Geruch der geöffneten Bauchhöhle entströmte, und dass *v. Bibra* bei Eröffnung der Bauchhöhlen mit P. vergifteter Kaninchen P.-Dämpfe und deutlichen P.-Geruch wahrnahm (vid. phys. Th. Nr. 14 und 15).

Welche Veränderungen erleidet der P. im Kreislauf des Blutes?

Hertwig sagt in seinem Werke l. c. S. 518 (vid. phys. Th. S. 129): „Wird in Baumöl aufgelöster P. äusserlich in die Haut eingerieben, so erfolgt zum Theil unmittelbare Verdampfung. Bald darauf wird die ausgeathmete Luft knoblauchartig riechend und im Dunkeln leuchtend.“ — Diese Behauptung wird durch meine eigenen Versuche (vid. Cap. VIII Nr. 65 und 66 im phys. Th.), wie ich glaube hinlänglich widerlegt.

J. W. Arnold in Heidelberg sagt *Hygea* Bd. 23, S. 13: „Sehr kurze Zeit nach Einbringung von P. in den Magen erfolgte Ausathmen von phosphorischen Dämpfen.“ — Da A. keine speciellen Belege dafür bringt, so ist mehr als wahrscheinlich, dass er zu dieser Ansicht durch die Beobachtung an Fröschen, deren er mehrere mit Ol. pt. ins Maul vergiftete, gebracht worden ist. Dieselbe Beobachtung habe ich auch an den von mir auf gleiche Weise getödteten Fröschen gemacht, finde aber keinen Grund, den Ursprung dieser aus den Nasenlöchern strömenden Dämpfe tiefer zu suchen, als im Maule der Frösche, wo sie von nicht verschluckten Theilen des Ol. pt. entstehen.

Dass Ol. pt., in die Brusthöhle ohne Verletzung der Lunge ge-

spritzt, Ausathmen von weisslichen Dämpfen veranlasst, geht aus *Magendie's* und meinen eigenen Versuchen unter Nr. 60 und 61, Cap. VII im phys. Th. hervor; doch erhellt nicht, aus welchen Oxydationsstufen des P. diese Dämpfe hestehen.

Die Dämpfe, welche mit weisser Farbe unmittelbar nach der Infusion von Ol. pt. in die Vena jugularis externa von den Versuchsthiern ausgeathmet werden, wurden von mir in zwei Fällen aufgefangen und durch Wasser geleitet, auf dessen Oberfläche sie wieder erschienen (vid. Versuch n).

Mehrere Stunden nach Tödtung eines Hundes durch Infusion von Ol. pt. in die Drosselvene wurde die Brusthöhle geöffnet, und deutlicher P.-Geruch aus derselben wahrgenommen (vid. Nr. 58, Cap. VI im phys. Th.), ebenso unter n.

Aus den letzten Beobachtungen geht hervor, dass der P. im Kreislaufe des Blutes keineswegs schnell in Säure umgewandelt wird.

Wenn wir berechtigt sind, dass Hervorströmen leuchtender Dämpfe aus der Vagina der Leiche unter VIII im phys. Th. aus einer zufälligen Verunreinigung vom After aus zu erklären, so kann man doch aus dem leuchtenden Schweisse, den *Im. Hartmann* eine Stunde nach dem Eingeben von Aeth. pt. beobachtete (vid. *Bouttatz* S. 23, Anmerkung), aus dem eigenthümlich nach P. riechenden Schweiss drei Tage nach der Vergiftung unter IX, ferner aus dem Knoblauchgeruch des Urins, den die Dame unter XII im phys. Th. am ersten Tage ihrer Vergiftung aussonderte, und aus dem Knoblauchgeruch, den ich und mein Gehülfe bei Eröffnung der Gallenblase eines durch Infusion von Ol. pt. in die Drosselvene getödteten Hundes bemerkte (vid. Nr. 55 des phys. Th.), folgern, dass ein Theil des in den Blutstrom gelangten P. entweder als unveränderter P. oder in seinen niedrigsten Oxydationsstufen den Organen überliefert werde.

Die negativen Resultate, welche ich durch Destillation aus Blut, Gehirn, Rückenmark, Leber und Galle vergifteter Thiere nach *E. Mitscherlich's* und *Lipowitz's* Methode erzielt habe (vid. Versuch n und im phys. Th. Nr. 35 und Nr. 51 zu Ende) beweisen nur, mit dem positiven Resultat des Versuchs unter o zusammengehalten, dass in den betreffenden organischen Theilen unveränderter, freier P. entweder nicht mehr oder in unerkennbar geringer Menge vorhanden war.

Schuchardt (*Ztschr. f. Rat. Med. N. F. Bd. VII*) schliesst aus wenigen Versuchen, in denen er P.-Calcium einverleibte, dass P.-Wasserstoff dem reinen P. ganz ähnlich wirke und dass daher der P.

wahrscheinlich durch seine Verbindung mit Wasserstoff tödte. *Lewin* (*Virchow's Archiv* Bd. 21) ist auf Grund eigener Experimente ganz anderer Ansicht, und weist darauf hin, dass aus P.-Calcium im Magen nicht allein PH_3 sondern auch unterphosphorigsaure und phosphorigsaure Salze sich bilden. *Nysten* (in *Schuchardt's Arbeit* l. c.) tödtete einige Thiere durch Infusion von P.-Wasserstoff in die Jugularvene, aber in Quantitäten, in denen auch atmosphärische Luft tödten kann. In dem einzigen Falle von Einführung in die Pleurahöhle brannte der P.-Wasserstoff an. Es steht daher über Wirkung des P.-Wasserstoffs (PH_3) im lebenden Körper durchaus noch nichts fest und dürfte auch, meiner Ansicht nach, aus eingegebenem reinen P. nur unter sehr eigenthümlichen günstigen Umständen sich PH_3 entwickeln können. —

Versuche:

k.

Ein Reagensgläschen füllte ich zu $\frac{11}{12}$ mit säurefreier Auflösung des P. in Alkohol von 90° , band es mit feuchter Kalbsblase zu und senkte es, die verschlossene Oeffnung nach unten, in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, in welcher es durch einen am oberen Ende befestigten Faden schwebend erhalten wurde. Keine der beiden Flüssigkeiten veränderte in 18 Stunden bei mässiger Zimmertemperatur die Farbe, während das Volumen des Alc. pt. etwas zugenommen hatte.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in Alc. pt. getropfelt, erzeugt sofort eine intensiv schwarze Trübung, doch ist von dieser Reaction in der 2. Decimal-Verd. des Alc. pt. nichts mehr zu bemerken.

l.

Ein Reagensgläschen füllte ich zu $\frac{5}{6}$ mit frisch bereitetem, nicht filtrirtem Ol. pt., verschloss es mit feuchter Blase sorgfältig und senkte das so verschlossene Ende, nachdem die Blase getrocknet war, in eine Schicht von reinem Mohnöl, welche auf einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul stand. Das Reagensglas wurde in dieser Lage 24 Stunden erhalten, ohne dass die geringste Trübung in irgend einer der drei Flüssigkeiten entstanden wäre. Auch das Durcheinanderschütteln des Mohnöls und der Quecksilberlösung erzeugte keine Reaktionserscheinung, während Ol. pt. auf Quecksilberlösung getropfelt sehr bald graue Trübung in letzterer und allmählig einen dicken schwarzen Niederschlag gab.

m.

Mit frisch bereitetem, säurefreiem Aeth. pt. füllte ich zu $\frac{5}{6}$ ein Reagensglas, das ich mit feuchter Blase mittelst häufiger Umschnürung durch einen feinen Seidenfaden sorgfältig verschloss. Das verschlossene Ende des Gläschens tauchte ich in eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und liess es 24 Stunden darin stehen. Kurze Zeit nach dem Eintauchen begann die wässrige Lösung sich grau zu trüben, die Trübung wurde immer stärker und auf dem Boden des die Quecksilberlösung enthaltenden Glases zeigte sich ein schwarzer Niederschlag. Fortwährend bewies deutlicher Geruch den Austritt von Aether aus dem Reagensglase, während sein Inhalt vollkommen klar blieb und kaum merkliche Abnahme des Volumens zeigte. Nach drei Tagen aber war bei fortdauerndem Aethergeruch der Inhalt des Reagensgläschens vermehrt durch eine unter dem Aether stehende Flüssigkeit und einzelne flockige Trübungen von derselben Farbe wie im unterstehenden Glase.

n.

Mit dem Innern einer feuchten, mässig grossen Rindsblase setzte ich durch deren Fundus eine im Knie gebogene Glasröhre, deren aufwärtsstehendes Ende ich genau durch einen Kork verschloss, durch Einbinden in Verbindung.

Einem gut gefesselten Hunde legte ich eine äussere Drosselvene bloss, fügte die untere Oeffnung der erwähnten Rindsblase genau um das Maul des Hundes, liess sie dort festhalten, spritzte 3j Ol. pt. in die geöffnete Drosselvene und fing so den ausgeathmeten weissen Dampf fast vollständig auf. Die Blase entleerte ich in eine mit Wasser gefüllte, aufrechtstehende und unter Wasser mündende Glasflasche, deren oberer Theil unter Austreibung eines Theiles des Wassers sich sofort mit dicken weisslichen Dämpfen füllte, welche sich kaum eine halbe Stunde lang bei ruhigem Stehen erhielten und im Dunkeln nicht leuchteten.

Aus der geöffneten Brusthöhle des Hundes und aus dem Blute der grossen Venen roch es deutlich nach P.

Blut aus dem rechten Herzen untersuchte ich am Nachmittag desselben Tages nach *Lipowitz* auf P., ohne im Kolben oder an den angewendeten Schwefelstücken irgend welches Leuchten entdecken zu können.

Auf dieselbe Weise fing ich von einem andern Hunde den ausgeathmeten weissen Dampf in einem grossen Glaskolben unter Wasser

auf. Weisser Dampf trieb das Wasser des Kolbens bis $\frac{4}{5}$ aus, leuchtete aber im Dunkeln nicht und war durch Umschütteln nach kaum einer Viertelstunde verschwunden.

o.

Ein erwachsenes Kaninchen, das ich bereits drei Tage lang in einem halb verschlossenen Kasten der Einwirkung der Dämpfe des verdunstenden P. ausgesetzt hatte, vergiftete ich am vierten Tage durch Eintröpfeln von 25 gtt. Ol. pt. ins Maul. Am Tage darauf war es todt und wurde secirt. Das frisch herausgenommene Gehirn und einen Theil des Rückenmarkes brachte ich als zerriebenen Brei in einen gläsernen Kolben, goss etwas destillirtes Wasser hinzu und säuerte durch einige Tropfen Schwefelsäure an. Die sorgfältigste nach *Mitscherlich* mit einer Trichtermodifikation*) ausgeführte Destillation ergab nicht eine Spur von Leuchten. An demselben Nachmittag untersuchte ich auf dieselbe Weise die frisch herausgenommene und zu Brei zerstoßene Leber. Auch diese Destillation hatte ein vollkommen negatives Resultat.

p.

Um zu erforschen, ob bei Destillation von Blut oder Gehirn der darin etwa enthaltene P. blos desshalb nicht leuchte, weil ein anderer aus diesen Theilen mitüberdestillirender Stoff, ähnlich dem Terpentinoil, das Leuchten verhindere, stellte ich folgende zwei Versuche an:

1) Ich tödtete ein grosses Kaninchen durch Kopfabschneiden, brachte das sämmtliche aufgefangene Blut in einen gläsernen Kolben, tröpfelte 3 gtt. Ol. pt. hinzu, verdünnte mit etwas Wasser und säuerte durch einige Tropfen schwarzfärbender Schwefelsäure an. Nach Verschluss durch einen Kork, der von einer langen in rechten Winkel gebogenen Glasröhre durchbohrt wurde, destillirte ich im Sandbade ohne Kühlapparat. Schon bei dem ersten Aufkochen bemerkte ich deutliches Leuchten im ganzen Kolben und namentlich auf der Oberfläche des Inhaltes, was sich mehrfach wiederholte, bis der Kolben sprang.

2) Von demselben Kaninchen brachte ich das zerriebene und mit Wasser verdünnte, ganz frische Gehirn in einen kleinen Kolben

*) Die Trichtermodifikation bestand darin, dass ich das Entbindungsrohr durch einen Trichter führte, dessen untere Oeffnung durch feuchte Blase mit dem weit hervorstehenden Rohre luftdicht verbunden ward. Den Trichter füllte ich zu $\frac{3}{4}$ mit kaltem Wasser, in das ich einzelne Eisstückchen legte.

mit Entbindungsrohr und Kühlapparat durch Vermittelung eines Trichters, wie in der Anmerkung (s. S. 21) beschrieben. Dem Inhalte fügte ich einen Tropfen Ol. pt. und einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und destillierte im Sandbade. Schon beim ersten Aufkochen zeigte sich Leuchten auf der Oberfläche der Flüssigkeit, dann im ganzen Kolben und später im ganzen Entbindungsrohre, keineswegs aber ein leuchtender Ring an der Oberfläche des Kühlwassers, wie *Mitscherlich* beobachtet hatte.

Leuchtender Urin.

Interessant sind folgende noch in diesen Theil gehörige Mittheilungen:

Jurine, Arzt in Genf, erzählt, dass er leuchtenden Urin excernirt habe, was auch Professor *Pictet* an sich selbst beobachtet habe. (*D. Stueve*, l. c. S. 25 aus: Journ. gen. d. medecine par *Sedillot*. 1813, Sept., p. 48.)

Zwei andere Aerzte, *Reissel* in Stuttgart und *Pettenkover* in Worms hatten dieselbe Beobachtung schon 100 Jahre vorher an sich selbst gemacht (ibidem aus: Museum des Wundervollen von *Bergk* und *Baumgärtner*, Bd. XI, St. 4, S. 366).

Ein Arzt in der Nähe von Wettin, den ich auf Verlangen nennen würde, hat wiederholt dieselbe Erscheinung an sich erfahren. Dieses Leuchten des Urines ist wohl aus der Excretion von P.-Wasserstoff zu erklären, der sich vielleicht erst in der Harnblase erzeugt hatte.