

## Untersuchung auf flüchtige Gifte.

Zu diesen rechnen wir solche Gifte, die durch Destillation mit Wasserdämpfen aus saurer Flüssigkeit abgeschieden werden können: Phosphor, Blausäure, Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.

### Untersuchung auf Phosphor und Blausäure, sowie giftige Verbindungen derselben.

Da phosphorhaltiger Mehlbrei und phosphorhaltige Pillen ausgedehnte Anwendung erleiden zum Vertilgen von Ratten und Mäusen, und die Phosphorzündhölzchen leider noch immer nicht völlig durch die phosphorfreien, sogen. schwedischen Hölzchen verdrängt worden sind, so kommen Vergiftungen mit Phosphor nicht selten vor. Dass die Vergiftung Anderer mit phosphorhaltigen Massen kaum je gelingen wird, muss Jedem klar sein, der den auffallenden, widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Mir sind mehrere Fälle bekannt geworden, wo man versucht hatte, Phosphorbrei und die Masse von Reibzündhölzchen zum Giftmorde zu benutzen; der Geruch des vergifteten Kaffees und der vergifteten Speisen riethen von dem Genusse ab. Das Streben der Medicinalpolizei, den weissen Arsenik als Rattengift durch Phosphorbrei zu verdrängen, erscheint völlig gerechtfertigt.

Die Blausäure ist dem Publicum zu schwierig zugänglich, als dass sie häufig zu Vergiftungen benutzt werden könnte. Vergiftungen Anderer durch Blausäure sind überdem nicht wohl ausführbar wegen ihres starken Bittermandelgeruches. Die Blausäure ist aber das Gift, was am gewöhnlichsten denen, die mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen dient. Wie mancher alte Apothekergehülfe, den die Hoffnung auf bessere Zeiten verliess, hat seinem Leben damit ein Ende gemacht. Bei der jetzt so häufigen technischen Verwendung des Cyankaliums können Vergiftungen mit diesem, wie die Blausäure wirkenden Salze vorkommen, und es hat auch schon die Verwechslung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes) mit Cyankalium Vergiftung veranlasst.

Blausäure ist ein Bestandtheil von mehreren officinellen Präparaten: des Bittermandelwassers (*Aqua Amygdalarum amararum*), des Kirschchlorbeerwassers (*Aqua Lauro cerasi*), des Kirschwassers (*Aqua Cerasorum*), sowie des ätherischen Bittermandelöles (*Oleum Amygdalarum amararum*).

In blausäurehaltigen Massen (Mageninhalt) giebt sich die Blausäure durch den Geruch nur zu erkennen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Substanzen zugegen sind. Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, auch wenn sie nur wenig Phosphor enthalten. Ich hebe nochmals hervor, dass sie nur dann beim Erwärmen und Bewegen leuchten, wenn sie sauer reagiren (S. 10).

Zu einer vorläufigen Prüfung auf Phosphor kann die Wirkung, welche Phosphordampf auf salpetersaures Silber ausübt, wobei dieses in schwarzes Phosphorsilber umgewandelt wird — es entsteht auch Phosphorsäure und metallisches Silber —, recht gut benutzt werden. Zu dem Zwecke bringt man die zu untersuchende Masse in einen Kolben und befestigt in der Mündung des Kolbens, mittelst eines Korkes, zwei feuchte Papierstreifen, von denen der eine mit Silbersalzlösung, der andere mit Bleisalzlösung (am besten alkalischer) getränkt oder bestrichen ist. Wird der mit Silbersalzlösung imprägnirte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben (im Dunkeln) gelinde erwärmt, so ist in der Masse sicher kein freier Phosphor vorhanden; wird er geschwärzt, so kann freier Phosphor vorhanden sein, die Schwärzung aber auch von Schwefelwasserstoff oder anderen reducirend auf das Silbersalz einwirkenden Gasen herrühren. Ob ersteres der Fall ist, zeigt der mit Bleisalz imprägnirte Streifen, der dann ebenfalls geschwärzt ist (Scheerer<sup>1)</sup>). Gegenüber diesem Verfahren zur vorläufigen Prüfung auf Phosphor bietet der Vorschlag von Hager, über den Massen, nachdem sie zur Bindung von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff mit Bleiessig versetzt, sowie zur Auflösung von etwa durch Schleim u. dgl. eingehüllten Phosphortheilchen und Beförderung der Verdampfung des Giftes mit etwas Aether kräftig durchgeschüttelt wurden, die Papierstreifen aufzuhängen, nur Nachtheile dar. Abgesehen davon, dass der Zusatz von Bleiessig nicht in jedem Falle statthaft ist, weil er bei einer etwa noch vorzunehmenden Untersuchung auf Metallgifte den Nachweis von Blei unmöglich macht, schwärzt sich in einer ätherhaltigen Atmosphäre das Silberpapier nach Versuchen, die Herr Reuss auf meine Veranlassung angestellt hat, entgegen der Behaup-

<sup>1)</sup> Ich habe in einem Falle, wo sich mehrere Streichzündhölzchen in einem Theeaufgusse befanden, weder ein Leuchten bemerken können, noch bestimmt sagen können, dass der Aufguss den Geruch nach Phosphor zeige — der Aufguss war nämlich in Gährung übergegangen, und der Phosphorgeruch wurde durch eine grosse Menge Zimmtstangen verdeckt —, aber das mit Silberlösung bestrichene Papier gab in wenigen Minuten die Reaction.

tung von Hager, nicht allein nicht schneller, sondern weit langsamer; wahrscheinlich tritt erst, nachdem der Aether verdunstet ist, die Reduction ein. Dass auch der Zusatz einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, wie Bleiessig, den Eintritt der Reaction nicht befördern kann, liegt auf der Hand.

Zur vorläufigen Prüfung auf Blausäure eignet sich vortrefflich die Reaction, welche Blausäure auf Guajakharz bei Gegenwart von Kupfervitriol hervorbringt. Ein mit einer ganz verdünnten wässerigen Lösung dieses Salzes benetzter Streifen von Guajakharzpapier<sup>1)</sup> wird in einer blausäurehaltigen Atmosphäre, auch wenn diese nur minimale Mengen von Blausäure enthält, fast momentan gebläut. Man bringt, wie bei der vorläufigen Prüfung auf Phosphor, die zu untersuchende Masse in einen Kolben, säuert dieselbe mit Weinsäure schwach an, befestigt in der Mündung des Kolbens mittelst eines Korkes einen mit der Kupfersalzlösung befeuchteten Guajakpapierstreifen und erwärmt ganz gelinde (auf 40 bis 50° C.). Wird der Papierstreifen nicht gebläut, so kann man daraus mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Blausäure folgern. Da aber auch Ammoniak, flüchtige Ammonverbindungen, Salzsäure und zahlreiche andere flüchtige Körper das Guajakkupfersulfatpapier bläuen, so ist aus dem Eintritt der Reaction nur auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Blausäure zu schliessen, keineswegs bestimmt zu folgern, dass Blausäure vorhanden ist (Pagensteher, Schönbein).

**Nachweis des Phosphors nach Mitscherlich.** Mögen sich Phosphor und Blausäure durch den Geruch und die vorläufigen Prüfungen<sup>2)</sup> verrathen haben oder nicht, man operirt nun auf folgende Weise. Man giebt die zu untersuchende Masse, verdünnt mit Wasser, wenn es erforderlich, und etwas sauer gemacht mit Weinsäure<sup>3)</sup>, wenn dieses nicht schon geschehen sein sollte, in den kleinen Kolben *A* des in Fig. 1 (a. f. S.) abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *bb*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr *dd* des gläsernen Liebig'schen Kühlapparates *B*<sup>4)</sup> tritt. Dieser Kühlapparat

<sup>1)</sup> Das Guajakharzpapier wird aus frisch bereiteter Guajaktinctur unmittelbar vor dem Gebrauche angefertigt. Ueber die Bereitung der Tinctur siehe unter Blut. Nach dem Verdunsten des Weingeistes benetzt man das Papier mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 2000 Thln. Wasser.

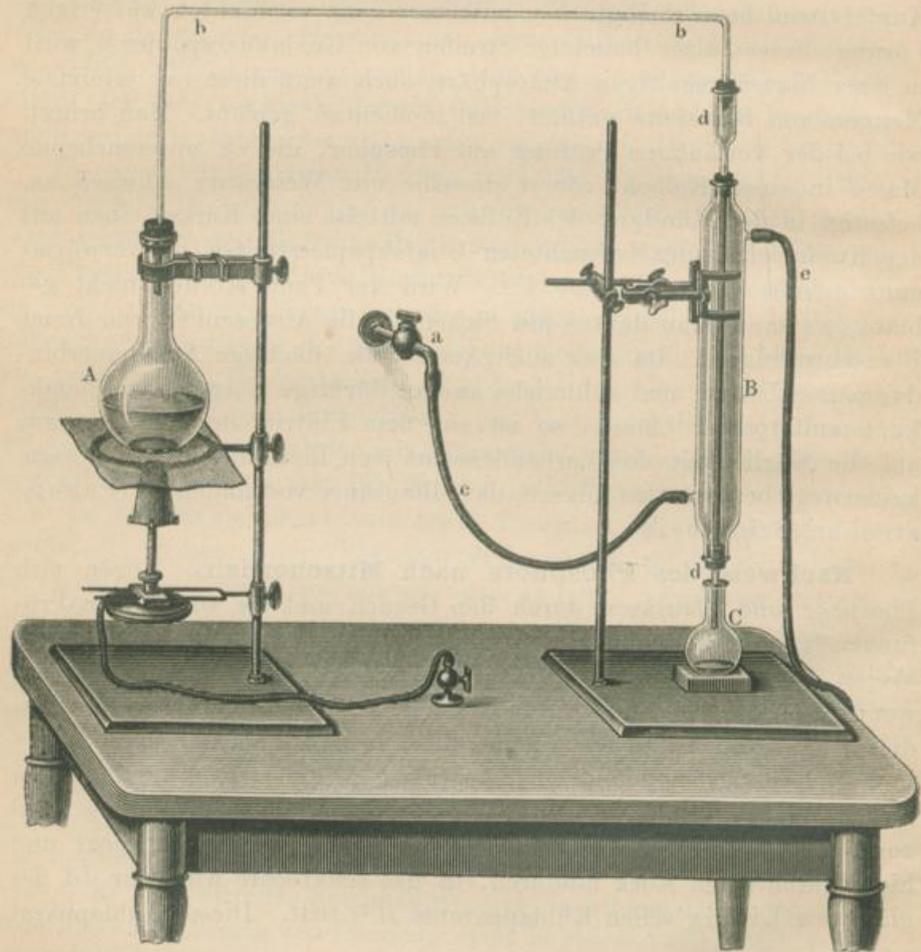
<sup>2)</sup> Man hüte sich, bei diesen die Objecte durch Kupfer, beziehungsweise Silber, zu verunreinigen!

<sup>3)</sup> Die Weinsäure muss rein und namentlich bleifrei sein. Die mit Ammoniak fast neutralisirte wässrige Lösung derselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden.

<sup>4)</sup> Nach dem Vorschlage von Mohr ersetzt dieser Kühlapparat, welcher in jedem Laboratorium vorhanden sein dürfte, den früher allgemein bei der Ausmittelung des Phosphors angewandten Mitscherlich'schen Kühlapparat.

besteht aus einem Glascylinder, worin das gläserne Kühlrohr *dd* mittelst zweier Kautschukkörke befestigt ist. Der Kühlapparat wird durch ein Stativ in seiner senkrechten Lage gehalten. Mittelst des Wasserhahnes *a* lässt man durch den Schlauch *c* kaltes Wasser in den Kühlapparat fließen, während das warme Wasser oben, seitwärts, durch *e*

Fig. 1.



abläuft. Unter das Kühlrohr wird das Fläschchen *C* gestellt; es dient zur Aufnahme des Destillates.

Man erhitzt den Kolben, unter welchen man ein Drahtnetz legt, dass sein Inhalt zur Destillation kommt, wobei man die Flamme des Gasbrenners sorgfältigst so regulirt, dass kein Uebersteigen stattfindet. Um das Uebersteigen mit Sicherheit verhüten zu können, darf der Inhalt des Kolbens nicht zu dickflüssig sein. Um der Gefahr des Anbrennens des Kolbeninhaltes überhoben zu sein und einem Springen des Kolbens vorzubeugen, kann man den Kolben auch in einem Chlor-

calciumbade, oder noch besser in einem Paraffinbade erhitzen<sup>1)</sup>. In diesem Falle steigere man die Temperatur allmählich bis zum Sieden des Kolbeninhaltes und nicht höher als eben erforderlich. Man berücksichtige, dass die Bäder eine rasche Mässigung der Temperatur nicht gestatten. Erhitzt man über freiem Feuer, so stelle man unter den Kolben eine flache Porzellanschale oder einen Porzellanteller, damit, im Falle der Kolben springt, der Inhalt desselben nicht verloren geht<sup>2)</sup>.

Sehr empfehlenswerth erscheint mir der Vorschlag von Buchner, in Fällen, wo die Destillation von heftigem Stossen der Flüssigkeit begleitet und Gefahr vorhanden ist, das Object zu verlieren, wie z. B. bei der Untersuchung leicht anbrennbarer Massen, die Operation mit Hilfe von Wasserdampf auszuführen. Zu dem Zwecke führe man durch den Kork des Kolbens *A* neben der Röhre *b* noch eine rechtwinklig gebogene Röhre, deren einer Schenkel unter das Niveau des Kolbeninhaltes hinabreicht, und verbinde den anderen Schenkel der Röhre mittelst eines Kautschukschlauches mit einem zweiten, destillirtes Wasser enthaltenden Kolben *B*, der in seinem Halse einen Kork mit knieförmig gebogenem Gasableitungsrohre trägt. Erhitzt man nun das Wasser des letzteren Kolbens zum lebhaften Sieden, so gelangen die dabei sich entwickelnden Wasserdämpfe in den Kolben *A* und bringen, indem sie sich hier condensiren, den Inhalt desselben schnell und gefahrlos bis zur Destillation. Wenn der Process erst einmal im Gange ist, kann man in der Regel auch den Kolben *A* unbedenklich erhitzen und dann durch angemessene Regulirung des Wasserdampfstromes das Volumen der Flüssigkeit in *A* auf demselben Niveau erhalten, d. h. erreichen, dass die abdestillirende Flüssigkeit durch Dampfcondensation fortwährend ersetzt wird. Um einem Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *A* in den den Wasserdampf liefernden Kolben *B* vorzubeugen, bringe man in dessen Korke neben der Gasleitungsrohre noch eine Sicherheitsrohre (ein einfaches, gerades Glasrohr, welches unter das Niveau

<sup>1)</sup> Ich empfehle zu dem Zwecke das *Paraffinum liquidum* des Deutschen Arzneibuches, die aus Petroleum, nach Beseitigung von bei niedriger Temperatur siedenden Bestandtheilen, gewonnene farblose und geruchlose, über 360° siedende dickliche Flüssigkeit, welche zur Darstellung von *Unguentum Paraffini* (Vaselin) dient.

<sup>2)</sup> Es mag hier ein für alle Mal gesagt sein, dass man bei allen Operationen, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommen, etwaigen Verlusten, die in Folge des Zerspringens von Gefässen eintreten können, in der oben angegebenen Weise möglichst vorzubeugen hat. Wenn thunlich, erhitze man nicht über freiem Feuer, sondern im Wasserbade. Metallgefässe, z. B. kupferne, als Bäder anzuwenden, ist nicht ganz unbedenklich, weil sie die Gefahr einer unliebsamen Verunreinigung der zu untersuchenden Objecte mit sich bringen. Jedenfalls benutze man solche Gefässe mit weitgehendster Vorsicht oder wende echte Porzellangefässe an. Vor Behältern aus Hartglas warne ich, da die Erwartungen, die man auf deren Vorzüge, namentlich ihre Haltbarkeit, gesetzt hatte, sich nicht erfüllt haben. Eine geringe Verletzung ihrer Oberfläche (etwa durch ein Sandkörnchen) kann genügen, um sie ebenso zerspringen zu machen, wie die bekannten Bologneser Flaschen.

des Wassers taucht, erfüllt den Zweck) an. Natürlich kann man sich zur Entwicklung des Wasserdampfes auch einer tubulirten (mit Sicherheitsröhre versehenen) Retorte oder eines kleinen Dampfkessels (etwa eines Papin'schen Topfes) bedienen.

Ist die zu untersuchende Masse, der Inhalt des Kolbens A, phosphorhaltig, so bemerkt man während der Destillation, die in einem ganz dunklen Raume ausgeführt werden muss, da, wo die Dämpfe oben in die Kühlröhre treten, fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, innerhalb enger Grenzen auf- und niedersteigenden Ring. Um alle Lichtreflexe von dem Kühlapparate fern zu halten, kann man zwischen diesem und dem Destillirapparate einen passenden Schirm von Pappe anbringen.

Dies ausgezeichnete Verfahren zur Auffindung des Phosphors rührt von Mitscherlich her. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um das Leuchten zu veranlassen. Man kann den Kolben lange erhitzen, ohne dass das Leuchten aufhört. Als bei einem Versuche Mitscherlich's die Destillation nach einer halben Stunden unterbrochen wurde, der Kolben hierauf 14 Tage lang offen hingestellt und dann die Destillation wiederholt wurde, zeigte sich immer noch das Leuchten. Die Masse enthielt in 150 g 1,5 mg Phosphor, also  $\frac{1}{100000}$  Phosphor, in 100 g 1 mg.

Am Boden der Flasche, in welcher sich das Destillat ansammelt, findet man Phosphorkügelchen, wenn die Menge des vorhandenen Phosphors nicht sehr gering ist. 150 g einer Masse, welche 2 cg Phosphor enthielt, gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichte, um sie als Phosphor zu erkennen<sup>1)</sup>. Einen Theil kann man mit Alkohol abwaschen und auf ein Filter bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich. Ein anderer Theil wird unter Wasser in einem gut verschlossenen, am besten einem zugeschmolzenen Röhrchen dem Gerichte übergeben.

In dem Destillate ist phosphorige Säure enthalten. Giebt man demselben starkes Chlorwasser hinzu, und concentrirt man es durch Eindampfen in einem Porzellanschälchen, so resultirt eine Lösung von Phosphorsäure, concentrirt genug, um die Reactionen dieser Säure zu zeigen. Auch Phosphorkügelchen werden begreiflich auf diese Weise in Phosphorsäure verwandelt.

Man giebt von der entstandenen Lösung zu Molybdänsäureflüssig-

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen von Schifferdecker, welche derselbe auf Veranlassung von Lothar Meyer angestellt hat, erhält man aus je 1,5 bis 2 mg Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren 1 mg im Destillate, wenn man keinen unnöthig grossen Destillirkolben anwendet und dafür sorgt, dass das Leuchten im Kühlrohre, nicht im Kolben oder der diesen mit dem Kühlrohre verbindenden Röhre, stattfindet, anderen Falls viel weniger.

keit<sup>1)</sup>, die sich in einer Probirröhre befindet und darin auf etwa 40° C. erwärmt worden ist; die Flüssigkeit färbt sich gelb, und es scheidet sich allmählich der die Phosphorsäure charakterisirende, citrongelbe, pulverige Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man erinnere sich, dass (relativ) viel Phosphorsäure die Reaction nicht giebt; man setze also die fragliche Lösung tropfenweise, nach und nach, der Molybdänflüssigkeit zu.

Einen anderen Theil der Lösung macht man mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch und fügt dann einige Tropfen Magnesiamixtur<sup>2)</sup> hinzu; es entsteht der charakteristische, weisse, krystallinische Niederschlag von phosphorsaurem Ammon-Magnesium.

Durch vorstehende Reactionen ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure und Phosphor im Destillate hinreichend erwiesen; von einer anderweitigen Prüfung desselben wird unten die Rede sein.

Wenn sich bei der Destillation das Leuchten nicht sogleich zeigt, so unterbreche man sie nicht. Enthält die zu untersuchende Masse, die Masse im Kolben, Alkohol (dieser kann z. B. durch geistige Getränke hinein gekommen sein), so tritt das Leuchten nicht eher ein, als bis derselbe überdestillirt ist. Alkoholdampf verhindert nämlich das Leuchten. Ebenso hindert Aetherdampf das Leuchten; der Aether destillirt aber noch schneller als Alkohol über. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass sich vorhandener Aether in der zu untersuchenden Masse (er kann durch Medicamente hinein gekommen oder, um die Masse zu conserviren, zugesetzt sein) durch den Geruch zu erkennen geben wird. Ferner beeinträchtigt Carbonsäure die Erscheinung<sup>3)</sup>. Auch Terpentindampf hindert das Leuchten und zwar fortwährend. Es wird behauptet, dass auch freie Buttersäure das Leuchten hindere, was nach meinen Erfahrungen nicht unter allen Umständen der Fall zu sein scheint<sup>4)</sup>. Fettes Oel hindert es nicht; man kann

<sup>1)</sup> 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. 10procentiger Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung in 15 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gegossen, nach längerem Stehen filtrirt. Ich mache hier darauf aufmerksam, dass selbst sogen. schwedisches Filtrirpapier nicht immer frei von Phosphaten ist. Es ist dann die Ursache, dass beim Filtriren der Molybdänflüssigkeit diese anfänglich trübe durch das Filter geht. Solches Papier muss durch Behandlung mit ganz verdünnter Salpetersäure von den phosphorsauren Salzen und schliesslich durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit werden.

<sup>2)</sup> 1 Thl. schwefelsaures Magnesium und 1 Thl. Salmiak gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit vermischt, nach einigen Tagen filtrirt.

<sup>3)</sup> Nach Beobachtungen von Mankiewicz. Bei Destillation von 1 mg Phosphor mit 200 g 3procentigen Carbolwassers konnte ein Leuchten nicht beobachtet werden, auch nicht nach Zusatz von 2 mg des Elementes zu dieser Menge der Carbollösung; indessen wurde das Leuchten ganz deutlich, als derselben 5 mg Phosphor hinzugefügt wurden.

<sup>4)</sup> Roussin giebt an, dass bei der Destillation eines phosphorhaltigen, mit Zucker und Butterbrot versetzten Milchkaffees das Leuchten ausgeblieben sei; das-

deshalb bei der Destillation einige Tropfen davon zusetzen, um die Schaumbildung zu mässigen. Faules Blut hindert es ebenfalls nicht (Fresenius und Neubauer). Das Leuchten ist ein so schönes Erkennungsmittel, ja unter Umständen das einzige, welches unanfechtbar die Gegenwart von Phosphor beweist (siehe unten), dass ich die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um es, nämlich die Oxydation des Phosphors, zu hindern, nicht empfehlen kann. Auch wird es in der Mehrzahl der Fälle gleichgültig sein, ob das Destillat Phosphor oder phosphorige Säure enthält. Dass das Destillat, wie angegeben, untersucht wird, auch wenn sich das Leuchten nicht zeigte, versteht sich von selbst.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, das Destillat nicht in einer einzigen Vorlageflasche zu sammeln, sondern die Flasche, nachdem einige Gramme überdestillirt sind, gegen eine andere zu vertauschen. In diesem ersten Destillate lassen sich dann flüchtige riechende Körper, wie Alkohol, Aether, auch Chloroform, durch den Geruch erkennen, und hier ist auch die Blausäure zu suchen.

Da Phosphorhölzchen neben Phosphor stets Stoffe enthalten, welche bei der Destillation auf denselben oxydirend einwirken können (Braunstein, Mennige, chromsaures Kalium u. a. m.), so empfiehlt es sich in solchen Fällen, wo man vermuthet, dass der Phosphorgehalt der Objecte von Zündhölzchen herrühre, die Destillation derselben unter Zusatz eines reducirend wirkenden Körpers vorzunehmen. Hager empfiehlt zu dem Zwecke einen Zusatz von Eisenvitriol.

**Nachweis des Phosphors nach Lipowitz.** Ehe Mitscherlich's Verfahren zur Auffindung des Phosphors bekannt war, wurde zu demselben Zweck ein von Lipowitz ersonnenes Verfahren benutzt. Es gründet sich darauf, dass Schwefel, wenn man ihn mit phosphorhaltigen Massen erhitzt, aus diesen den Phosphor aufnimmt, und dass dieser in dem Schwefel leicht zu erkennen und nachzuweisen ist. Macht man den Versuch in einer Retorte, so riecht häufig das Uebergegangene nach Phosphor, und es lässt sich auch darin der Phosphor mit Sicherheit erkennen.

Man operirt auf folgende Weise. Die zu untersuchenden Massen werden mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in eine Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel ein und beginnt, nach lose angelegter Vorlage, die gut gekühlt wird, die Destillation. Nach ungefähr halbstündigem Kochen unterbricht man diese. Das Destillat wird auf die Weise, wie es S. 18 angegeben, untersucht, nämlich mit Chlor-

selbe sei jedoch eingetreten, nachdem die freie Säure durch Kaliumcarbonat abgessätigt worden. Ich habe wiederholt Phosphor mit Wasser, welches verhältnissmässig viel freie Buttersäure enthielt, destillirt und vom Beginn der Destillation an das Leuchten wahrgenommen. Nach Beobachtungen von Schwanert sollen jedoch lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle, z. B. Bleisulfat, Chlorsilber, wenn die Menge derselben gegen die des Phosphors überwiegt, das Leuchten verhindern. Nach Beobachtungen von H. Beckurts [Archiv d. Pharm. (3. Reihe), XXI. Bd., S. 582] hindern Bleisalze (Acetat, Nitrat, Sulfat) das Leuchten nicht.

wasser verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Der Rückstand von der Destillation wird, nach dem Erkalten, aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden herausgelesen und abgespült. Erwärmt man dieselben in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so leuchten sie, wenn sie Phosphor enthalten; behandelt man sie mit rauchender Salpetersäure, so resultirt eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure nachweisen lässt. Einige der Schwefelstückchen kann man in einem Glasröhrchen mit Wasser übergiessen, die Röhre verkorken oder zuschmelzen und dem chemischen Gutachten beifügen. Bei längerem Aufbewahren geht zwar das Leuchtvermögen verloren, aber im Wasser ist doch die Phosphorsäure zu erkennen.

Lipowitz vermochte durch sein Verfahren  $\frac{1}{140000}$  Phosphor in einer Speise mit Sicherheit nachzuweisen, und selbst wenn das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure enthielt, liess sich der Phosphor in dem Schwefel noch auffinden.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass sich dies Verfahren zur Auffindung des Phosphors auch mit der Untersuchung auf Blausäure verbinden lässt. Die Blausäure geht bei der Destillation zuerst über, man wechselt die Vorlage, sobald sie die zur Prüfung auf Blausäure erforderliche Menge Destillat enthält.

Mulder schlägt vor, das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitscherlich zu verbinden. Man soll nach ihm die Masse in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade bei 50° C. mit rundlichen Stückchen Schwefel digeriren (unter öfterem Bewegen, O.) und dann die Schwefelstückchen in dem Apparate von Mitscherlich behandeln, also mit Wasser in dem Kolben des Apparates erhitzen. Für das Zweckmässigste hält er es, in die auf Phosphor zu untersuchende Masse weichen Schwefel, an dünnen Platindrähten befestigt, zu bringen, diese von Zeit zu Zeit herauszunehmen und den Schwefel durch Erwärmen in einem Porzellanschälchen, im Wasserbade, auf Phosphorgehalt zu untersuchen. Es ist klar, dass die Digestion mit Schwefel in einer Retorte vorgenommen werden muss, wenn man zugleich auf Blausäure untersuchen will.

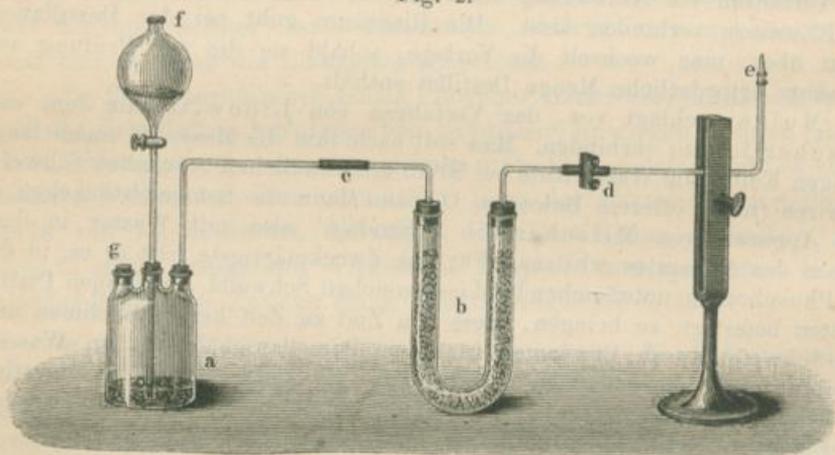
**Nachweis des Phosphors nach Dusart und Blondlot.** Vor einiger Zeit hat ein von Dusart und Blondlot aufgefundenes Verfahren, sehr kleine Mengen von Phosphor nachzuweisen, viel Aufsehen erregt. Giebt man nämlich in einen Entwicklungsapparat, der Wasserstoffgas liefert, und aus welchem das Gas durch eine mit Platinspitze versehene Röhre ausströmt und angezündet mit farbloser Flamme verbrennt, ein wenig Phosphor oder ein wenig von gewissen Phosphorverbindungen, z. B. phosphorige Säure, Phosphorsilber, so erhält die Wasserstoffgasflamme im Inneren einen prächtig grünen Kegel, und drückt man ein Porzellanschälchen in die Flamme, so schimmert diese smaragdgrün.

Zum Gelingen des Versuches ist die Platinspitze (sie kann einem Löthrohre entnommen, aber auch aus einem Stückchen Platinblech durch geeignetes Zusammenrollen hergestellt werden) unerlässlich; von Glas erhält die Flamme die gelbe Färbung, welche Natriumverbindungen ihr ertheilen. Unterhalb der Spitze muss die Röhre gekühlt

würden; man umwickelt sie mit Baumwolle oder Papier und befeuchtet diese. Die Färbung ist nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar.

Für den Versuch eignet sich der in Fig. 2 abgebildete Apparat, welcher im Wesentlichen mit dem von Dusart und Blondlot vorgeschlagenen übereinstimmt. *a* stellt eine dreihalsige Woulf'sche Flasche von 300 bis 500 ccm Inhalt mit einem sogen. Scheidetrichter *f* dar, der als Flüssigkeitsbehälter dient; dieser, einen Wasserstoffentwickler darstellende Theil des Apparates ist mittelst eines Stückchens Gummischlauch *c* mit einer U-Röhre *b* in Verbindung gesetzt, in der sich mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücken befinden, um eventuell Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, der der Wasserstoffflamme eine intensiv blaue Färbung verleiht und die Phosphorreaction beeinträchtigen, ja aufheben könnte. An die U-Röhre ist,

Fig. 2.



wiederum mittelst einer Gummiverbindung, die durch den Schraubquetschhahn *d* geöffnet oder gesperrt werden kann, die knieförmig gebogene Glasröhre angeschlossen, die, wie gesagt, in ein Platinhütchen endet, das durch nassgehaltene Baumwolle zu kühlen ist.

In die Flasche *a* bringt man nun reines, phosphorfrees Zink, gekörnt oder in kurzen Stangen, und lässt durch den Scheidetrichter *f* reine, mit 4 bis 5 Thln. Wasser verdünnte Schwefelsäure zufließen. Sollte, wegen der Reinheit der Reagentien, die Wasserstoffentwicklung zunächst zu träge sein, so kann man diese durch Zusatz einer Spur Platinchloridlösung befördern. Hat bei geöffnetem Quetschhahn die Gasentwicklung so lange gewährt, dass man annehmen kann, dass die Luft aus dem Apparate völlig verdrängt wurde, so zündet man das Gas an der Platinspitze an, nöthigen Falls durch Regulirung des Quetschhahnes dafür sorgend, dass eine passende Flamme entsteht. Erscheint diese im Dunkeln oder bei sehr schwacher Beleuchtung wenig

leuchtend, fast farblos, und zeigt sich kein grüner Kern, kein grünes Leuchten, wenn man die Flamme in eine kalte Porzellanschale hinein hält, sie dadurch abkühlt, so ist durch diesen „blinden“ Versuch die Reinheit der Materialien, wie des Apparates dargethan <sup>1)</sup>.

Die auf Phosphor zu untersuchenden Massen unmittelbar in das Gasentwickelungsgefäß zu bringen, ist unzulässig. Abgesehen davon, dass eine weitere Untersuchung derselben kaum noch möglich wäre, und dass die Gasentwicklung unter starkem Schäumen erfolgen würde, verhindern viele organische Stoffe das Auftreten der Färbung der Flamme. Vortrefflich geeignet ist das bei Mitscherlich's Verfahren erhaltene Destillat, nur muss es frei sein von Alkohol und Aether, weil diese die Grünfärbung der Flamme ebenfalls hindern. Eventuell muss man also von dem Theile des Destillates verwenden, der in einer späteren Periode der Destillation übergegangen ist. Man giesst das Destillat durch den sonst mit einem Stopfen verschlossenen Tubus *g* in *a*. Dann lässt man *a* sich mit Gas füllen, natürlich bei geschlossenem Quetschhahn *d*, öffnet hierauf diesen, nachdem der grösste Theil der Säure in den Scheidetrichter *f* aufgestiegen ist, und zündet das Gas an. Ist die erste Füllung für den Versuch verbraucht, so schliesst man den Quetschhahn, damit sich von Neuem Gas in *a* ansammle, die Säure in *f* aufsteige. Das Destillat, welches Fresenius und Neubauer aus einem Gemische von 200 g Wasser und faulendem Blute, dem 1 mg Phosphor zugesetzt war, erhielten, ertheilte dem Gase von zwei Füllungen der Entwicklungsflasche, zu 400 cbcm, die Eigenschaft, die Phosphorreaction ganz intensiv zu geben, und selbst nach der dritten Füllung war die Reaction noch deutlich <sup>2)</sup>.

Sehr schön wird die fragliche Reaction durch Phosphorsilber hervorgerufen, und da ein Gas, welches Phosphordampf enthält, aus einer Lösung von salpetersaurem Silber Phosphorsilber fällt (S. 14), so hat man darauf das folgende Verfahren zur Nachweisung des Phosphors gegründet.

Man giebt die zu untersuchende, wenn nöthig, mit Wasser vermischte und angesäuerte Masse in einen Kolben und schliesst diesen mit einem Korke, durch welchen eine bis auf den Boden des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre hindurchgehen. Die erstere wird mit einem Apparate, der Kohlensäuregas liefert, in Verbindung gesetzt <sup>3)</sup>, die letztere mit zwei Woulf'schen

<sup>1)</sup> Selbst das „Zincum purum“ des Handels enthält nicht eben selten Phosphor.

<sup>2)</sup> Nach Dalmon soll die grüne Färbung noch deutlicher hervortreten, wenn man über die Wasserstofflamme, wie bei dem bekannten Versuche der sogen. chemischen Harmonika, eine enge Glasröhre schiebt. Nach meinen Erfahrungen gewährt diese Modification keine Vortheile vor dem oben angegebenen Verfahren.

<sup>3)</sup> Der oben (Fig. 2) abgebildete Gasentwicklungsapparat, natürlich bis *c*, kann dazu benutzt werden.

Flaschen, welche mit einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silber beschickt sind. Ist die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbade und setzt das Durchleiten eines langsamen Stromes des Gases <sup>1)</sup> Stunden lang fort. Vorhandener Phosphor verdampft unoxydirt in dem Gasstrome und scheidet aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber ab <sup>2)</sup>. Die Entstehung eines schwarzen Niederschlages beweist begreiflich noch nicht das Vorhandensein von Phosphor, der Niederschlag kann durch andere reducirende Stoffe oder durch Schwefelwasserstoff veranlasst sein. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus, spült ihn mit Wasser durch *g* in *a* (Fig. 2), operirt überhaupt so, wie es oben für das Destillat von Mitscherlich's Verfahren angegeben ist. Die kleinste Spur von Phosphorsilber, welche sich in dem schwarzen Niederschlage befindet, ruft die grüne Färbung der Wasserstoffgasflamme hervor. Das Waschwasser von dem Phosphorsilber-Niederschlage enthält Phosphorsäure. Entfernt man aus demselben das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber, so hat man eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure durch die oben angegebenen Reactionen nachweisen lässt.

Ogleich das zuletzt beschriebene Verfahren der Nachweisung des Phosphors nichts zu wünschen übrig lässt, ist durch dasselbe doch nicht in jedem Falle der Beweis für das Vorhandensein von Phosphor zu erbringen. Selmi hat nämlich nachgewiesen, dass faulende thierische Stoffe (z. B. Gehirn, Eiweiss), ja selbst in Weingeist aufbewahrte menschliche Leichentheile Phosphorverbindungen enthalten können, welche sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen und in Silberlösung einen Niederschlag erzeugen, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die Phosphorreaction giebt. Im Hinblick auf solche Thatsachen ist unter Umständen der völlig unantastbare Beweis für das Vorhandensein von Phosphor nur dann als geliefert anzusehen, wenn bei dem Mitscherlich'schen Versuche in der Kühlröhre die leuchtenden Dämpfe beobachtet wurden.

**Nachweis der phosphorigen Säure.** Ist es nicht gelungen, mittelst einer der angegebenen Methoden in den Objecten Phosphor als solchen aufzufinden, so muss man, falls der Verdacht einer Vergiftung mit Phosphor vorliegt, noch den Versuch machen, das erste Oxydationsproduct desselben, die phosphorige Säure, in welche bekanntlich der Phosphor sehr leicht umgewandelt wird, nachzuweisen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Das Gas wird zweckmässig durch Wasser gewaschen.

<sup>2)</sup> Zwei Woulf'sche Flaschen mit der Lösung zu beschicken, empfehle ich, um jede Spur von Phosphor zu fixiren.

<sup>3)</sup> Nach neueren Beobachtungen von Fischer und Müller, sowie von Elvers scheint übrigens der Phosphor im thierischen Körper sich weit langsamer völlig in phosphorige Säure und Phosphorsäure zu verwandeln, als man nach seiner leichten

Gelingt dieses, so ist dadurch der Beweis geliefert, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war<sup>1)</sup>. Allein aus dem Vorhandensein von Phosphorsäure, des höchsten Oxydationsproductes, kann man in der Regel, wenn man es mit thierischen oder pflanzlichen Stoffen (Speiseüberresten) zu thun hat, nicht den Schluss ziehen, dass ursprünglich Phosphor vorhanden war, weil bekanntlich in diesen wie in jenen meistens Phosphorsäureverbindungen präexistiren.

Zur Nachweisung der phosphorigen Säure bringt man nach Fresenius und Neubauer einen wässerigen Auszug der Substanzen<sup>2)</sup> in dem in Fig. 2 oder unten bei der Besprechung des Verfahrens von Fresenius und Babo zur Reduction des Arsens abgebildeten Gasentwickelungsapparate *af* resp. *ab* mit einem Gemische aus reinem (phosphorfremem) Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure zusammen, leitet das entweichende Gas, welches, wenn phosphorige Säure vorhanden ist, Phosphorwasserstoffgas enthält, in eine neutrale wässerige Auflösung von salpetersaurem Silber<sup>3)</sup>, und prüft den eventuell entstehenden schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber nach der Methode von Dusart und Blondlot, wie oben angegeben worden ist. Es mag zum Ueberfluss nochmals hervorgehoben werden, dass die Bildung eines schwarzen Niederschlages in der Silberlösung noch kein Beweis für das Vorhandensein vor phosphoriger Säure ist. Eine nachherige Prüfung desselben nach dem Dusart-Blondlot'schen Verfahren, mit Zink und Schwefelsäure, ist unerlässlich. Leitet man das aus dem wässerigen Auszuge der Objecte bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure sich entwickelnde Gas durch die U-förmige Röhre *b* (Fig. 2), welche mit Kalilauge durchtränkte Bimssteinstückchen enthält, oder eine mit einer Brechweinsteinlösung beschickte Waschflasche hindurch, ehe man es in die Silberlösung treten lässt, so kann in dieser ein Niederschlag von Schwefelsilber nicht entstehen. Ich bemerke endlich, dass die von dem Phosphorsilber abgehende Flüssigkeit Phosphorsäure enthält (S. 14)<sup>4)</sup>.

Oxydirbarkeit ausserhalb desselben annehmen sollte. Erstere vergifteten drei Meerschweinchen mit je 0,023 g Phosphor, vergruben die Thiere und konnten in zweien von ihnen, welche nach Ablauf von vier resp. acht Wochen exhumirt wurden, mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens noch Phosphor, in dem dritten nach Ablauf eines Vierteljahres wenigstens noch phosphorige Säure nachweisen. Elvers hat auch von einem Falle berichtet, wo Phosphor in einer menschlichen Leiche noch acht Wochen nach dem Tode nachweisbar war.

<sup>1)</sup> Vorausgesetzt natürlich, dass die Annahme der directen Einführung von phosphoriger Säure ausgeschlossen ist.

<sup>2)</sup> Liegen z. B. Speiseüberreste zur Untersuchung vor, so vermischt man dieselben, erforderlichen Falles, mit Wasser bis zur Herstellung eines dünnen Breies, giebt diesen auf ein leinenes Seihetuch und verwendet die ablaufende Flüssigkeit.

<sup>3)</sup> Dieselbe ist zweckmässig in zwei mit einander verbundenen Woulf'schen Flaschen (S. 24) enthalten.

<sup>4)</sup> Ein anderes Verfahren zur Nachweisung kleiner Mengen von phosphoriger Säure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen fehlt leider noch. Durch das in Rede stehende werden den Objecten grosse Mengen von Schwefelsäure und Zink-

**Nachweis der Blausäure und giftiger Cyanmetalle bei Abwesenheit von Ferrocyaniden oder Ferricyaniden.** Die Blausäure lässt sich ebenso sicher nachweisen wie der Phosphor. Sie geht, wie

vitriol, welche eine etwa noch vorzunehmende Untersuchung auf andere Gifte mindestens erschweren, beigemischt. Es dürfte sich demnach empfehlen, zu dem Versuche der Nachweisung von phosphoriger Säure einen besonderen Theil der Untersuchungsobjecte zu verwenden. Auch muss man berücksichtigen, dass (etwa als Medicament genommene) unterphosphorigsaure Salze mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoffgas entwickeln und dass, wenn die oben (S. 24) erwähnten Angaben von Selmi richtig sind, bei der Fäulniss thierischer und pflanzlicher Substanzen, denen kein Phosphor zugeführt wurde, sich wohl auch Stoffe bilden können, welche durch Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergeführt werden. Phosphorsäure wird nach meinen Erfahrungen durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Phosphorwasserstoff reducirt. Wenn Herapath behauptet, dass Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate bei Berührung mit Zink und Schwefelsäure ein Gas liefern, welches in Silberlösung einen phosphorhaltigen Niederschlag hervorbringe, so glaube ich annehmen zu können, dass er zu seinen Versuchen ein phosphorhaltiges Zink benutzte, und Dragendorff hat mir beigestimmt. Es hat seine Schwierigkeiten, ein völlig phosphorfrees Zink zu bekommen.

Es ist zu verlangen, dass durch einen blinden Versuch dargethan wurde, dass der beim Auflösen der im eigentlichen Versuche zur Verwendung gelangenden Menge von Zink in der Säure sich entwickelnde Wasserstoff in Silberlösung keinen Niederschlag erzeugt, welcher sich in dem Dusart'schen Apparate als phosphorhaltig erweist, wenn der eigentliche Versuch entscheidend sein soll. (Siehe die Ausführungen über den Begriff „Reinheit der Reagentien“ im Capitel der Untersuchung auf metallische Gifte.)

Es kann auch — auf diese Möglichkeit hat Dragendorff hingewiesen — in den von Herapath angewandten Materialien Arsen enthalten gewesen sein und zur Entstehung des Niederschlages in der Silberlösung Veranlassung gegeben haben. Arsenwasserstoff reducirt nämlich aus einer Lösung von salpetersaurem Silber schwarzes metallisches Silber (siehe unter Ausmittelung des Arsens). — Es mag hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei einer gemuthmaassten Phosphorvergiftung eventuell auch der Harn in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen ist. Harn von mit Phosphor Vergifteten entwickelt nach Beobachtungen von Selmi und Anderen mit Zink und Schwefelsäure ein Gas, welches — nachdem es zweckmässig durch Brechweinsteinlösung vom Schwefelwasserstoff befreit ist — in Silberlösung einen Niederschlag hervorrufft, der im Dusart-Blondlot'schen Apparate die grüne Flammenfärbung erzeugt.

Dass endlich das erörterte Verfahren ganz exact den Nachweis von phosphoriger Säure und damit eine stattgehabte Phosphorvergiftung darthun kann, darüber hat vor einiger Zeit Polleck berichtet. Ihm gelang mittelst desselben der Nachweis in einer Leiche und zwar noch drei Monate nach dem Tode. Er behandelte den wässrigen Auszug der Theile mehrere Tage bei 80° bis 90° mit Zink und Säure, unter Zusatz einiger Stückchen Platinblech.

Daneben fand Polleck — die Vergiftung geschah mittelst Phosphorbacillen — Antimon und Arsen, die in dem Phosphor der Bacillen enthalten gewesen waren. Wie hätten sich — so fragt Polleck mit Recht — aber die Verhältnisse gestaltet, wenn das Vorhandensein von phosphoriger Säure die Diagnose auf Einführung von Phosphor nicht mehr gestattet haben würde, wenn der Phosphor schon völlig zu Phosphorsäure umgewandelt gewesen wäre? Hätte dann nicht unter Umständen die Anklage auf eine vermeintliche Arsenvergiftung gestellt werden können, wenn nämlich die Phosphorbacillen durch einen Zufall der Beschlagnahme entgangen wären? (Vergl. dessen höchst interessanten Aufsatz im Archiv d. Pharm., XXV. Bd., S. 190.)

oben gesagt, bei der Destillation schon im Anfange zum grössten Theil über, und ist nicht zu wenig davon im Destillate enthalten, so kann das Destillat Bittermandelgeruch zeigen. Indess ist das Fehlen dieses Geruches keineswegs ein Beweis, dass Blausäure nicht zugegen; der Geruch der Säure kann z. B. durch einen fauligen Geruch ganz verdeckt werden.

Um zu ermitteln, ob in dem Destillate Blausäure vorhanden, giebt man zu einem Theile desselben (des zuerst übergegangen) in einem Probirgläschen einige Tropfen reiner Kalilauge oder Natronlauge <sup>1)</sup>, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und schüttelt tüchtig durch, so dass sich der entstandene Niederschlag dunkel färbt. Nuncmehr fügt man tropfenweise Salzsäure hinzu, bis zur sauren Reaction. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder es entsteht, wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Die Reaction ist ebenso empfindlich wie charakteristisch. Wie sie zu Stande kommt, leuchtet ein. Beim Zusammentreffen von Blausäure, Kalilauge und Eisenvitriol bildet sich Blutlaugensalz (Ferrocyankalium), und schüttelt man tüchtig durch, so verwandelt sich das überschüssige Eisenhydroxydul in Eisenhydroxyduloxyd. Setzt man nun Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so fällt das Blutlaugensalz aus der entstehenden Eisenchloridlösung Berlinerblau. Man kann auch mit der Eisenvitriollösung zugleich etwas Eisenchloridlösung hinzufügen oder später mit der Salzsäure. Ich rathe davon ab, die blausäurehaltige Flüssigkeit mit der Alkalilauge und dem Eisenvitriol zu erwärmen, um die Bildung von Blutlaugensalz zu fördern; der Niederschlag wird dann zu krystallinischem Eisenoxyduloxyd, das sich beim Zusatz von Salzsäure nicht leicht löst. Auch vermeide man einen zu grossen Ueberschuss von Alkalilauge und von Eisensalz. Selmi behauptet, dass beim Schütteln einer stark alkalischen Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenhydroxyd Bildung von rothem Blutlaugensalz einträte.

Einen anderen Theil des Destillates vermischt man mit wenigen Tropfen schwacher Kalilauge oder Natronlauge, fügt dann gelbes Schwefelammonium <sup>2)</sup> hinzu, erwärmt das Gemisch und verdampft es in einem Porzellanschälchen, bei gelinder Wärme, bis es farblos ge-

<sup>1)</sup> Aus *Kalium carbonicum e tartaro* oder durch Einwirkung eines Stückchens Natrium auf Wasser dargestellt.

<sup>2)</sup> Schwefelammonium nennt man bekanntlich die Lösung von Ammoniumsulfuret oder Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat), welche resultirt, wenn man durch Ammoniakflüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas leitet. Für manche Verwendungen, auch für die obige, ist es erforderlich, ein wenig Schwefel in derselben zu lösen, so dass sie gelb wird, was übrigens bei längerem Aufbewahren von selbst eintritt.

worden, oder auch bis zur Trockne. Der Rückstand, eventuell in Wasser gelöst, wird durch die erforderliche Menge Salzsäure schwach sauer gemacht und nach einigen Minuten Eisenchlorid hinzugegeben; es entsteht eine blutrothe Färbung, wenn Blausäure im Destillat enthalten war (Liebig).

Diese Probe gründet sich darauf, dass Blausäure durch Mehrfach-Schwefelalkalimetalle in Rhodansalze (sulfocyan-saure Salze) umgewandelt wird, welche mit Eisenchlorid die Färbung (Eisenrhodanid) geben. Der Zusatz der Kalilauge vor dem des Schwefelammoniums hat den Zweck, die Blausäure in Cyankalium überzuführen, welches mit dem Schwefel des Schwefelammoniums dann Rhodankalium bildet. Wird ohne vorherigen Zusatz von Kali abgedampft, so kann die Blausäure übersehen werden, weil Rhodan-ammonium selbst bei der Temperatur des Wasserbades in bemerkbarer Menge sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt<sup>1)</sup>. Es steht natürlich nichts im Wege, die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit unmittelbar mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumpolysulfuret einzudunsten. Man hüte sich dann nur vor einem zu grossen Ueberschuss des Sulfurets, berücksichtige, dass dieser sich beim Erwärmen nicht verflüchtigt, wie der des Schwefelammoniums. Vor dem Zusatz des Eisenchlorids muss die Rhodankaliumlösung durch Salzsäure schwach angesäuert werden und darauf eine Zeit lang stehen bleiben; unterlässt man dieses, so kann die Reaction ausbleiben, weil häufig Thiosulfat<sup>2)</sup> vorhanden ist, welches auf Eisenchlorid reducirend einwirkt. Durch den Zusatz der Salzsäure wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt und auch der störende Einfluss von etwa vorhandenen Salzen flüchtiger Fettsäuren (z. B. Essigsäure), welche, wenn das Destillat aus Organtheilen dargestellt wurde, wohl stets spurenweise vorhanden sein dürften, beseitigt<sup>3)</sup>. Die Probe ist ebenfalls sehr charakteristisch und noch empfindlicher, als die auf der Ueberführung der Blausäure in Berlinerblau beruhende Probe; sie hat das Gute, dass man dabei die blausäurehaltige Flüssigkeit concentriren kann. Jedoch hat die Berlinerblauprobe vor der Rhodanprobe den grossen Vorzug, dass man bei ihr die Blausäure in Form einer sehr

<sup>1)</sup> Eine Thatsache, auf deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen meines Wissens zuerst Almén hingewiesen hat.

<sup>2)</sup> Durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf das Polysulfuret entstehend.

<sup>3)</sup> Ich habe mehrfach beobachtet, dass in der mit Schwefelammonium eingedunsteten blausäurehaltigen Flüssigkeit auf Zusatz von wenig Eisenchlorid Anfangs eine violette, bald wieder verschwindende Färbung eintrat. Dieses ist die Unterschweifligsäurereaction. Auf Zusatz von mehr Eisenchlorid entstand dann die Rhodanreaction. Man sei deshalb nicht zu sparsam mit dem Eisenchlorid. Auch warne ich vor der Anwendung eines zu alten Schwefelammoniums, weil dieses oft beträchtliche Mengen von Thiosulfat enthält. Am zweckmässigsten scheint es mir, das gelbe Schwefelammonium vor dem Versuche durch Auflösen von wenig Schwefel in farblosem Schwefelammonium darzustellen.

beständigen Verbindung erhält, die man dem Gerichte als *Corpus delicti* übergeben kann, und aus welcher sich mit Leichtigkeit Blausäure regeneriren lässt<sup>1)</sup>, was bei der Rhodanprobe nicht der Fall ist.

Alle übrigen Erkennungsmittel der Blausäure stehen den genannten nach oder haben nichts vor diesen voraus.

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate (natürlich einem Theile) zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer und dann Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction zuzusetzen. Kam Blausäure in dem Destillate vor, so bleibt jetzt weisses Kupfercyanür ungelöst; im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure, weil er dann nur aus Kupferhydroxyd besteht. Jodwasserstoffsäure giebt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff und einen Tropfen rother Salpetersäure davon zu unterscheiden.

Weil in dem Destillate Salzsäure enthalten sein kann, so lässt sich salpetersaures Silber nicht ohne Weiteres benutzen, um Blausäure in demselben nachzuweisen. Wenn man aber das Destillat aus einer kleinen Retorte über gepulverten Borax oder gefälltes kohlen-saures Calcium rectificirt, so erhält man eine von Salzsäure freie Flüssigkeit, in welcher salpetersaures Silber, durch Erzeugung eines weissen, käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlages, das Vorhandensein von Blausäure darthut. Die Salzsäure, nicht aber die Blausäure, wird nämlich bei der Rectification von dem Borax oder kohlen-saurem Calcium gebunden.

Soll die Blausäure quantitativ bestimmt werden, so kann man das in einem spitz zugehenden Probirglase gesammelte Cyansilber sich absetzen lassen, durch Aufgiessen von Wasser auswaschen, dann in ein gewogenes Porzellanschälchen spülen, in diesem bei 100° C. gut austrocknen und wägen.

Hat man nur auf Blausäure zu untersuchen, nicht auch auf Phosphor Rücksicht zu nehmen, so kann man die zu untersuchende Masse, mit Wasser bis zur Verflüssigung verdünnt und bis zur eben bemerkbaren sauren Reaction angesäuert, wenn sie nicht dünn genug für die Destillation sein und nicht schon sauer reagiren sollte, in eine tubulirte Retorte geben, eine kleine, mit Wasser ausgeschwenkte Vorlage vorlegen und einige Gramm abdestilliren. Die Destillation geschieht dann zweckmässig aus dem Wasserbade oder Dampfbade oder mittelst durchgeleiteten Wasserdampfes (siehe oben). Der oben für den Mitscherlich'schen Versuch empfohlene Kühlapparat (Fig. 1) ist für den Zweck noch empfehlenswerther. Man verbindet dann die Retorte mittelst einer passend gebogenen kurzen Glasröhre und durchbohrter

<sup>1)</sup> Durch Kochen des in Wasser suspendirten Berlinerblaus mit Kalilauge resultirt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eine Lösung von Ferrocyanium, durch Kochen mit gefälligem Quecksilberoxyd (ebenfalls unter Abscheidung von Eisenhydroxyd) eine Lösung von Quecksilbercyanid, woraus sich dann Blausäure entwickeln lässt.

Körke mit der Röhre *dd* des Liebig'schen Kühlers, welcher, wie bei Destillationen üblich, schräg nach abwärts gerichtet wird <sup>1)</sup>).

Unter Umständen kann es zweckmässig sein, von der Untersuchung auf Phosphor die Untersuchung auf Blausäure zu trennen, nämlich zuerst die Destillation aus dem Wasserbade, behufs der Prüfung des Destillates auf Blausäure, und dann die Destillation in dem Mitscherlich'schen Apparate auszuführen.

Nach den im Vorigen beschriebenen Methoden erhält man in dem Destillate nicht nur die Blausäure, welche in freiem Zustande in den Objecten enthalten ist, sondern auch die in Form von Cyankalium oder Cyannatrium darin vorhandene. Ist die Blausäure in Form von Quecksilbercyanid vorhanden, welches Salz mindestens wegen seines Gehaltes an Quecksilber zu den giftigen gezählt werden muss, so resultirt ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat. Schon bei ganz gelindem Erwärmen einer wässerigen, mit Weinsäure versetzten Auflösung von Quecksilbercyanid wird bald eine durch Guajakkupferpapier nachweisbare Menge von Blausäure in Freiheit gesetzt, und in dem Destillate einer weinsauren Lösung des Salzes lässt sich die Gegenwart von Blausäure auch mittelst der Rhodanreaction, ja sogar durch Ueberführung in Berlinerblau nachweisen, wovon ich mich wiederholt überzeugt habe. Weit grössere Mengen von Blausäure treten in dem Destillate auf, wenn die Objecte zugleich Chlornatrium enthalten, wie dies bei Speisen und Mageninhalt meistens der Fall sein wird. Die Gegenwart von Kochsalz befördert nämlich ganz wesentlich die Zersetzung des Cyanquecksilbers durch die Säure, worauf Plugge zuerst aufmerksam gemacht hat. Wendet man, bei im Uebrigen gleichen Versuchsbedingungen, statt der Weinsäure Oxalsäure an und nimmt die Destillation unter lebhaftem Sieden vor, so geht nach Plugge, dessen Angaben ich auch in dieser Beziehung zutreffend gefunden habe, die Zersetzung noch weiter. Da nun der Zusatz einer kleinen Menge von reinem Kochsalz in keiner Hinsicht schädlich wirken kann, und auch der Substitution von Oxalsäure an Stelle der Weinsäure wesentliche Bedenken nicht entgegenstehen, so empfehle ich, im Falle des Verdachtes einer Vergiftung mit Cyanquecksilber, die Objecte nach Hinzufügen von etwas Chlornatrium mit Oxalsäure anzusäuern und die Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade vorzunehmen <sup>2)</sup>. Aus den zu technischen Zwecken dienenden wirklichen

<sup>1)</sup> Es ist von mehreren Seiten behauptet worden, dass die Blausäure nicht immer leicht mit den Wasserdämpfen überginge. So sollen z. B. die Muskeln die Verbindung mit einer gewissen Hartnäckigkeit zurückhalten. Unter Umständen setze man demnach die Destillation lange genug fort, namentlich wenn auch die quantitative Bestimmung der Säure gefordert wird. Bischoff glaubt auf Grund seiner Erfahrungen der Untersuchung der Muskeln bei Blausäurevergiftungen nur eine geringe Bedeutung beilegen zu sollen.

<sup>2)</sup> In einer Retorte zweckmässig, deren schräg aufwärts gerichteter Hals unter einem stumpfen Winkel mit dem Liebig'schen Kühler durch ein knieförmig gebogenes Glasrohr in Verbindung gesetzt ist.

Doppelcyaniden, dem Kaliumgoldcyanid und Kaliumsilbercyanid, wird mindestens derjenige Theil der Blausäure, welcher in diesen Verbindungen an Kalium gebunden ist, bei der Destillation der sauren Flüssigkeit leicht und völlig freigemacht.

Bei einer Vergiftung mit ätherischem Bittermandelöl<sup>1)</sup> oder bitteren Mandeln geht neben der Blausäure auch das Bittermandelöl über, namentlich wenn die Destillation unter lebhaftem Sieden erfolgt. Das Destillat erscheint dann milchig trübe oder enthält das ätherische Oel — bei grösserem Gehalte an diesem — in Form von Tröpfchen. Schüttelt man das Destillat mit Aether,\* so geht das Oel in denselben über (NB. auch Blausäure!) und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung in einem Uhrsälchen oder Porzellanschälchen als öliger Tropfen zurück. Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Bittermandelöl ist, kann man einen Theil desselben (event. die ganze Menge) in einem Kölbchen von angemessener Grösse, am sogen. Rückflusskühler (ein langes, mittelst eines Korkes aufgesetztes Glasrohr erfüllt den Zweck), mit einer durch Schwefelsäure stark sauer gemachten, gesättigten wässerigen Lösung von rothem, chromsaurem Kalium gelinde erwärmen, wodurch das Bittermandelöl in Benzoësäure umgewandelt wird. Diese lässt sich entweder von dem Oxydationsgemisch mit den Wasserdämpfen abdestilliren oder ihm durch Schütteln mit Aether entziehen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Säure wird durch Sublimation zwischen zwei Uhrsälchen gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Verbindung: 120° C. <sup>2)</sup>

**Nachweis der Blausäure und giftiger Cyanmetalle bei Gegenwart von Ferrocyaniden oder Ferricyaniden.** Es ist der Fall denkbar, dass die zu destillirende Masse gelbes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kaliumeisencyanür), ein Salz, welches nicht giftig wirkt, enthielte. In diesem Falle würde ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat resultiren, aber der Schluss, dass eine Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium oder ähnlichen giftigen Cyaniden

<sup>1)</sup> Nitrobenzol, welches wegen seines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruches an Stelle desselben vielfach angewandt wird und deshalb auch mit ihm verwechselt werden könnte — es wird bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol dargestellt und führt im Handel den Namen Mirbanöl — unterscheidet sich dadurch vom Bittermandelöl, dass es, in alkoholischer Lösung mit etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht, zu Anilin reducirt wird. Diese Base, welche sich der mit Kali übersättigten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen lässt, färbt eine wässrige Lösung von Chlorkalk violett (siehe unten). Das Nitrobenzol geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen, wie das Bittermandelöl, über und lässt sich dem Destillate durch Aether entnehmen. Es mag zum Ueberfluss noch gesagt sein, dass, im Falle die zu untersuchenden Objecte nur Nitrobenzol enthalten, der wässrige Theil des aus ihnen dargestellten Destillates Blausäure nicht enthält. Auch wird durch Schütteln mit einer gesättigten Lösung von saurem Natriumsulfit Nitrobenzol nicht verändert, Bittermandelöl dagegen in eine sich krystallinisch abscheidende Verbindung übergeführt, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder löst.

<sup>2)</sup> Eine solche hat vor längerer Zeit hier stattgefunden und wurde vom Apotheker Dr. Grote constatirt. — Ich will bemerken, dass das reine, von Blausäure freie Benzaldehyd nicht giftig wirkt.

stattgefunden habe, falsch sein<sup>1)</sup>. Da man sich nun vor der Destillation sehr leicht vergewissern kann, dass Blutlaugensalz nicht vorhanden ist, so ist es immer rathsam, dies zu thun. Man giebt eine Probe der zu untersuchenden Masse, wenn nöthig, mit Wasser angerührt, auf ein Filter, macht das Filtrat mit Salzsäure bemerkbar sauer und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau, so ist die Abwesenheit von Blutlaugensalz dargethan. In den meisten Fällen wird übrigens schon durch die Gegenwart von eisenhaltigen Substanzen in den Objecten ein Theil jenes Salzes in Berlinerblau übergeführt und sich dadurch verrathen (Dragendorff<sup>2)</sup>).

Nun ist auch noch der Fall denkbar, und er hat sich thatsächlich ereignet<sup>3)</sup>, dass der fragliche Vorversuch die Gegenwart von Blutlaugensalz erwiesen hätte, dass aber neben diesem zugleich Blausäure oder Cyankalium vorkäme<sup>4)</sup>; wie soll man operiren, um dies zu ermitteln?

<sup>1)</sup> Dass unter Umständen auch Ferrocyanium giftig wirken könne, dürfte keinem Zweifel unterliegen. Volz hat über eine Vergiftung durch das mit Königswasser genossene Salz berichtet, und Sonnenschein erzählte einen Fall, wo der Tod eines Menschen in Folge des gleichzeitigen Genusses von gelbem Blutlaugensalz und Weinstein unter allen Erscheinungen einer Blausäurevergiftung erfolgte.

Wenn das gelbe Blutlaugensalz, obgleich man wohl annehmen kann, dass es im Magen einer gewissen Zersetzung unterliegt, trotzdem unter gewöhnlichen Bedingungen nicht toxisch wirkt, so erklärt man dieses dadurch, dass die Menge der bei jener entstehenden Blausäure eine zu geringe ist, sowie durch die Annahme, dass dieser die „cumulative“ Wirkung, z. B. des Digitalins, Strychnins, nicht zukomme. Dafür, dass innerhalb des Organismus eine solche Zersetzung stattfinden wird, spricht der Nachweis, dass diese ausserhalb desselben schon unter der Einwirkung von Eiweisskörpern [Casein, Pepton (Marke Witte)] bei Blutwärme zu Stande kommt.

<sup>2)</sup> Ebenso leicht liesse sich die Gegenwart von rothem Blutlaugensalz (Ferridcyanium, Kaliumeisencyanid) und entsprechenden Salzen darthun. In diesem Falle würde auf Zusatz einer Eisenoxydulsalzlösung zu der angesäuerten Probe ein blauer Niederschlag von Turnbull's Blau entstehen.

<sup>3)</sup> Einen solchen haben Ludwig u. Mauthner in Nr. 44 der Wiener Medicinischen Blätter vom Jahre 1880 erörtert. Zu der Vergiftung hatte ein Cyankalium gedient, welches sehr beträchtliche Mengen von Ferrocyanium enthielt. Derartige Sorten von Cyankalium dürften allerdings wohl nur selten im Handel vorkommen.

<sup>4)</sup> Dragendorff hat, was alle Beachtung verdient, auf die Möglichkeit der Entstehung von gelbem Blutlaugensalz aus Cyankalium oder Blausäure in den Untersuchungsobjecten aufmerksam gemacht. Wenn diese nämlich deutlich alkalisch reagiren, so kann sich in ihnen jenes Salz bilden, ebenso, wenn in dem eingeführten und nach der Liebig'schen Methode dargestellten Cyankalium Theilchen von metallischem Eisen enthalten sind. Eisenhydroxydul (auch Eisensulfür) giebt bekanntlich mit Cyankalium Ferrocyanium, und metallisches Eisen erzeugt in einer Lösung von Cyankalium ebenfalls Ferrocyanium. Nicht immer dürfte jedoch der Chemiker im Stande sein, zu entscheiden, ob das nachgewiesene Blutlaugensalz präexistirte oder in Folge solcher Processe aus Blausäure resp. Cyankalium erst in den Objecten entstand. Sollte sich in dem Falle, über welchen Ludwig und Mauthner berichteten, das Ferrocyanium nicht erst in der Cyankaliumlösung, in Folge der Einwirkung von beigemengtem Eisen, gebildet haben können?

Es wurde früher behauptet, dass eine Blutlaugensalz enthaltende Masse, wenn man sie durch eine schwache Säure nur sehr wenig sauer mache, bei der Destillation aus dem Wasserbade keine Blausäure gebe, sobald die Temperatur nicht über 40 bis 50° C. gesteigert werde. Nach Versuchen, die J. Otto anstellen liess, resultirt aber auch unter diesen Umständen ein blausäurehaltiges Destillat, wenn auch nicht gleich zu Anfang der Destillation. Man kann es daher nicht für einen sicheren Beweis des Vorhandenseins von Blausäure und Cyankalium neben Blutlaugensalz gelten lassen, wenn nach der Destillation in angegebener Weise sich Blausäure im Destillate befindet. Weitere, von Almén, Eckmann und auf meine Veranlassung angestellte Versuche haben den bestimmten Beweis geliefert, dass selbst neutrale Lösungen von Ferrocyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben anhaltend einen Luftstrom leitet, durch die Guajakkupferreaction unverkennbare Spuren von Blausäure ausgeben<sup>1)</sup>. Reichlich und schnell findet die Abgabe von Blausäure bei Gegenwart einer freien Säure oder von saurem weinsaurem Kalium und, wenn man auf 40 bis 50° C. erwärmt, statt.

Macht man die zu destillirende Masse schwach sauer, neutralisirt die Säure dann wieder mit reinem, gefällttem kohlen saurem Calcium, giebt von diesem noch einen Ueberschuss hinzu und destillirt, bei etwa 50° C. (Thermometer in der Retorte), oder leitet bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom hindurch<sup>2)</sup>, so enthält das Destillat nur dann deutlich nachweisbare Mengen von Blausäure, wenn Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz vorhanden ist. Die beim Ansäuern aus dem Blutlaugensalz frei gemachte Ferrocyanwasserstoffsäure wird nämlich durch das kohlen saure Calcium neutralisirt, gebunden, nicht aber die freie oder die aus dem Cyankalium frei gemachte Blausäure<sup>3)</sup>. Spuren von Blausäure gehen allerdings auch unter diesen Umständen, bei Abwesenheit von Blausäure oder Cyankalium, aus dem Ferrocyan säuresalz in das Destillat über, und sie

<sup>1)</sup> 0,5 g reines Ferrocyankalium wurde in 30 g Wasser gelöst, die Lösung in eine Retorte gegeben und ein Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur hindurchgeleitet. Es zeigte sich, dass das Guajakpapier, welches sich in der mit der Retorte verbundenen Vorlage befand, nach einiger Zeit deutlich gebläut wurde. In dem Wasser der Vorlage, welches vor dem Beginne des Versuches mit einem Tropfen Kalilauge versetzt war, konnte jedoch, nachdem der Versuch vier Stunden gewährt hatte, weder mittelst der Rhodanreaction, noch mittelst der Berlinerblaureaction Blausäure unzweifelhaft nachgewiesen werden. Die Lösung von Ferrocyankalium wurde nun mit Weinsäure schwach angesäuert und abermals Luft hindurchgesogen. Das Guajakpapier bläute sich schon nach wenigen Minuten, und nach sechsständigem Durchleiten des Luftstromes waren in der Flüssigkeit der Vorlage deutliche Spuren von Blausäure sogar mit Hülfe der Berlinerblaureaction nachweisbar.

<sup>2)</sup> Am einfachsten saugt man diesen mittelst der Bunsen'schen oder der Geissler'schen Wasserpumpe hindurch. In die Vorlage gebe man ganz schwache reine Natronlauge.

<sup>3)</sup> Bei der Destillation über freiem Feuer kam etwas Blausäure in das Destillat. Otto, Ausmittelung der Gifte.

berechtigten deshalb keineswegs zur Annahme einer Blausäurevergiftung<sup>1)</sup>. Kohlensaures Natrium anstatt des kohlensauren Calciums zu nehmen, ist unzulässig, da dies auch die Blausäure so bindet, dass im Anfange der Destillation nichts davon übergeht. Später wird das Destillat allerdings etwas blausäurehaltig in Folge der Zersetzung von entstandenem Cyannatrium (J. Otto).

Eine ganz ausgezeichnete Methode des Nachweises von Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz hat Jaquemine angegeben. Sie gründet sich darauf, dass freie Blausäure von zweifach kohlensaurem Natrium nicht gebunden wird, und dass dieses Salz, weil es sich bekanntlich bereits bei geringer Temperaturerhöhung in einfaches Carbonat und freie Kohlensäure zersetzt, aus einer Lösung von Cyankalium (und ähnlichen, leicht zersetzbaren Cyaniden) schon bei gelindem Erwärmen Blausäure frei macht, hingegen auf eine Lösung von Ferrocyankalium unter diesen Umständen, bei 60° nicht übersteigenden Temperaturen<sup>2)</sup>, ohne alle Wirkung ist.

Man giebt zu der Masse, worin man Blutlaugensalz nachgewiesen hat, eine concentrirte Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium in reichlicher Menge und destillirt auf oben angegebene Weise aus dem Wasserbade. Giebt das Destillat, welches man, wenn recht vorsichtig operirt werden soll, in einer mit Wasser oder mit ganz verdünnter Natronlauge benetzten Vorlage sammelt, die bekannten Reactionen auf Blausäure, so ist dadurch bewiesen, dass diese in freiem Zustande oder in Form von Cyankalium und ähnlichen giftigen Verbindungen in den Objecten enthalten war. Die Methode lässt nach meinen Erfahrungen hinsichtlich der Schärfe, mit welcher sie den Nachweis der Blausäure oder giftiger Cyanide bei Gegenwart von Blutlaugensalz gestattet, nichts zu wünschen übrig; der Vorwurf könnte ihr allenfalls gemacht werden, dass dabei den Objecten verhältnissmässig grosse Mengen von Natriumbicarbonat zugesetzt werden müssen, um sicher alle Blausäure der giftigen Cyanide in das Destillat überzutreiben. Ich empfehle deshalb, die Blutlaugensalz enthaltende Masse nur mit einer mässigen Menge von neutralem Natriumcarbonat zu versetzen und sodann die Destillation unter Durchleiten eines ruhigen Stromes von zweckmässig durch Waschen mit Wasser gereinigter Kohlensäure vorzunehmen. Der Erfolg ist, wovon ich mich mehrfach überzeugt habe, begreiflich dem völlig gleich, welcher sich bei ausschliesslicher Anwendung grösserer

<sup>1)</sup> Diese Behauptungen haben neuerdings durch Hilger und Tamba ihre Bestätigung gefunden. Diese ermittelten auch, dass geringe Mengen von Blausäure durch das frisch gefällte Calciumcarbonat gebunden werden, was den Werth der J. Otto'schen Methode weiter herabdrückt. (Mittheilungen aus dem pharmac. Inst. zu Erlangen, herausgegeben von A. Hilger, Heft 2. München 1889.)

<sup>2)</sup> Ueber dieser Temperatur werden auch die nicht giftigen Doppelcyanide zu einem minimalen Betrage unter Bildung von Blausäure zerlegt, nach den neueren Ermittlungen von Hilger und Tamba.

Mengen des Bicarbonates ergibt<sup>1)</sup>. Diese Modification dürfte auch deshalb der ursprünglichen Jaquemin'schen Methode vorzuziehen sein, weil nach Hilger und Tamba Blausäure in verdünnter Lösung durch Natriumbicarbonat theilweise gebunden werden kann, leichter als durch das gewöhnliche Carbonat.

Dieser Methode gegenüber hat die folgende, ursprünglich von v. Pöllnitz aufgefundene und später von Dragendorff verbesserte nur noch historisches Interesse.

Man giebt zu der Blutlaugensalz enthaltenden Masse, nachdem man sie vorher, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, durch Schwefelsäure ganz schwach, aber deutlich sauer gemacht hat, so viel einer Lösung von neutralem Eisenchlorid, als erforderlich ist, um aus dem Blutlaugensalze Berlinerblau zu fällen, filtrirt nach einiger Zeit, wenn sich der Niederschlag vollkommen abgeschieden hat, von diesem ab und destillirt das klare Filtrat aus dem Wasserbade nach Hinzufügung von soviel neutralem, weinsaurem Kalium, als erforderlich ist, um alle freie Schwefelsäure sicher an Kalium zu binden. Blutlaugensalz giebt auf diese Weise kein blausäurehaltiges Destillat, weil dieses als Berlinerblau abgeschieden wird; war gleichzeitig Blausäure oder Cyankalium vorhanden, so resultirt ein blausäurehaltiges Destillat. Begreiflich erschwert diese Methode die weitere Untersuchung der Objecte ungemein resp. macht sie unmöglich<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Methode ist auch für den Nachweis von Blausäure oder Cyankalium in rothem Blutlaugensalz brauchbar. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass nach Barfoed dieses weniger beständige Salz nach längerem Stehen oder, wenn man die Destillation über eine halbe Stunde fortsetzt, ein Destillat giebt, in welchem sich mittelst der Berlinerblaureaction eine Spur von Blausäure nachweisen lässt.

<sup>2)</sup> Die Flüssigkeit, wie v. Pöllnitz ursprünglich empfahl, mit dem Berlinerblau der Destillation zu unterwerfen, ist unzulässig, weil, worauf Dragendorff zuerst hingewiesen hat, in Wasser suspendirtes Berlinerblau bei der Destillation mit Weinsäure bereits bei 40 bis 50° C. geringe Mengen von Blausäure abgiebt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird in reinem Wasser suspendirtes Berlinerblau durch einen Luftstrom unter Bildung von minimalen, mittelst des Guajakpapierpapiers deutlich nachweisbaren Mengen von Blausäure zerlegt.

Die oft aufgestellte Ansicht, dass sich Blausäure unter den normalen, bei der Fäulniss thierischer Stoffe entstehenden Zersetzungsproducten befände und sich bei gewissen krankhaften Processen im Körper bilde, ist, wie Dragendorff richtig bemerkt, noch nicht exact bewiesen. Dagegen hat Struve behauptet, dass im Leberblute kleine Mengen einer Rhodanverbindung enthalten seien. Es gelang ihm in einem unter vier Fällen, nach Destillation solchen Blutes mit Weinsäure, im Destillate Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen. Struve hält den Speichel, welcher bekanntlich kleine Mengen von Rhodansalz enthält, für die Quelle dieser Verbindung. Mit dem Speichel soll sie in den Magen und von da im Wege der Aufsaugung in das Blut gelangen. Ich halte es nicht für unmöglich, dass die von Struve gefundene Rhodanwasserstoffsäure nicht im Blute präexistirte, sondern erst *post mortem* bei der Zersetzung von Albuminaten entstand. Dass im faulenden Blute von mit Blausäure vergifteten (in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoff) Rhodanverbindungen entstehen können, dürfte Niemand bezweifeln. Weil normales Blut ein Rhodanwasserstoffsäure enthaltendes Destillat liefern könne, so räth Struve, bei Untersuchungen von Blut auf Blausäure zwei Parallelversuche anzustellen, einmal das Destillat ohne Zusatz von Schwefelammonium einzudampfen und mit Eisenchlorid zu prüfen, das andere Mal nach Zusatz von Schwefelammonium das Eindampfen und die Prüfung vor-

Da aus einer Lösung von **Cyanquecksilber** selbst bei Siedhitze durch doppelkohlensaures Natrium keine Spur von Blausäure in Freiheit gesetzt wird, so ist begreiflich die erörterte Jaquemin'sche Methode für den Nachweis der Blausäure jenes giftigen Cyanides neben Blutlaugensalz nicht brauchbar. Für diesen Fall eignet sich eine im Wesentlichen von Barfoed für den Nachweis von freier Blausäure und giftigen Cyaniden überhaupt, bei Gegenwart von Ferrocyankalium, empfohlene Methode, die darauf fusst, dass Aether einer wässrigen Lösung Blausäure und Quecksilbercyanid, nicht aber Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferrocyankalium entzieht. Man schüttelt die Blutlaugensalz enthaltende Masse (event. nach gehöriger Vorbereitung, durch Verdünnen mit Wasser) oder auch nur den wässrigen Auszug derselben (S. 25), nach Zusatz von etwas Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure (S. 30), mit Aether, dessen Mengen dem Tacte des

zunehmen. Bleibt im ersten Falle die Flüssigkeit farblos, färbt sie sich im zweiten Falle, so sei, wie Struve meint, im Blute kein Rhodan enthalten, anderen Falls enthielte das Blut diese Verbindung. Dieser Ansicht kann ich mich nicht anschliessen. Da die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff im Untersuchungsobjecte bei Blausäurevergiftungen Rhodanverbindungen liefern müssen, so spricht der Eintritt der Rhodanreaction in dem ohne Zusatz von Schwefelammonium eingedampften Destillate nicht nur für Rhodan aus dem Speichel, sondern auch für Blausäure. Uebrigens dürfte man bei der Destillation von Blut mit Weinsäure so minimale Mengen von Rhodanwasserstoffsäure erhalten, dass diese in den meisten Fällen bei gerichtlichen Untersuchungen wohl nicht in Betracht kommen werden. Ausserdem hat Kellner in meinem Laboratorium gefunden, dass dieselbe Methode, welche bei Untersuchungen auf Blausäure die Ferrocyanwasserstoffsäure auszuschliessen gestattet, auch die Rhodanwasserstoffsäure zu beseitigen vermag. Wenn man die saure Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Calcium neutralisirt, dann vorsichtig destillirt, so geht Rhodanwasserstoffsäure nicht in das Destillat über. Dragendorff hat (nach einer gütigen brieflichen Mittheilung an mich) auch im Destillate von Menschenblut Spuren von Rhodanwasserstoffsäure nachgewiesen. Kellner konnte aus ungefähr 300 g frischen menschlichen Blutes (von zwei Enthaupteten) kein Destillat erhalten, in welchem die Säure nachweisbar war, und ebenso wenig gelang ihm der Nachweis dieser Verbindung im Rinder- und Ziegenblute, wovon ansehnliche Quantitäten sowohl in vollkommen frischem Zustande, als auch im Stadium der Fäulniss untersucht wurden. Ich will hier beiläufig bemerken, dass in der im Handel vorkommenden, aus Gaswasser dargestellten Ammoniakflüssigkeit nicht selten geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen von Rhodanammonium enthalten sind. Man hüte sich deshalb, durch die Ammoniakflüssigkeit oder das Schwefelammonium dem zu prüfenden Destillate Rhodan mitzutheilen.

Von Guldensteeden-Egeling ist nachgewiesen worden, dass von einer gewissen Art Tausendfüssler (*Fontaria gracilis*), wenn man das Thier angreift oder sonst wie reizt, aus bestimmten Hautdrüsen deutlich schon durch den Geruch erkennbare Mengen von Blausäure abgesondert werden. Näheres über diese für die in Vorstehendem beregte Frage nicht unwichtige Thatsache enthält die im XI. Bd. auf S. 468 bis 475 des Archivs für mikroskopische Anatomie befindliche Abhandlung von Max Weber: Ueber eine Cyanwasserstoff bereitende Drüse.

Endlich möge bei diesem Anlasse noch erwähnt werden, dass W. O. Senior das Vorkommen von Blausäure unter den Gährungsproducten des Leinsamenmehles beobachtet haben will.

Arbeitenden überlassen bleiben muss, kräftig und anhaltend in einem dickwandigen, am besten cylindrischen Gefässe durch und lässt dann ruhig stehen. Wenn das Gemisch sich in zwei Schichten, eine untere wässerige und obere ätherische, getrennt hat, hebt man letztere mit einer Kautschukpipette ab, wiederholt die Behandlung mit Aether einige Male, fügt zu den vereinigten klaren Aetherauszügen (ich will sie mit *A* bezeichnen), worin sich das in den Untersuchungsobjecten vorhandene Cyanquecksilber nebst der daraus in Freiheit gesetzten, allerdings nur unbedeutenden Menge Blausäure<sup>1)</sup>, sowie begreiflich die etwa von vornherein in den Massen enthaltene freie Blausäure und auch die, welche aus sonst vorhandenen giftigen Cyanmetallen durch die Weinsäure oder Oxalsäure eliminirt wurde, befinden werden<sup>2)</sup>, zur Bindung der Blausäure, eine alkoholische Lösung von Aetzkali bis zur deutlich alkalischen Reaction, destillirt im Wasserbade den Aether und Weingeist ab und unterwirft den in Wasser aufgenommenen Rückstand (er möge *R* heissen), nach Zusatz von Kochsalz und Weinsäure oder Oxalsäure<sup>3)</sup>, einer abermaligen Destillation über freiem Feuer oder aus dem Paraffinbade. Enthält das Destillat Blausäure, so ist dadurch der Beweis für deren Präexistenz oder für das Vorhandensein giftiger, durch Säuren zersetzbarer Cyanide, event. auch von Quecksilbercyanid, in den Untersuchungsobjecten erbracht. Schüttelt man den ätherischen Auszug *A* mit kalihaltigem Wasser, so nimmt dieses die in jenem etwa vorhandene freie Blausäure als Cyankalium auf, welches dann auf bekannte Weise nachgewiesen werden kann, und leitet man Schwefelwasserstoffgas in die saure Lösung, die bei Aufnahme des Rückstandes *R* in schwefelsäurehaltigem Wasser u. s. w. resultirt, so wird das etwa darin enthaltene Quecksilbercyanid unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt, und es entsteht eine wässerige Lösung von Blausäure, die, falls sie nicht unmittelbar zum Nachweise der Blausäure geeignet sein sollte, durch nochmalige Destillation, am zweckmässigsten über kohlensaurem Calcium (S. 29), eine dazu taugliche Flüssigkeit geben wird. Noch einfacher könnte man die wässerige Lösung von *R* mit Schwefelammonium fällen, wobei sich unter Abscheidung von Schwefelquecksilber eine Lösung von Rhodan ammonium ergeben würde.

Sehr beachtenswerth erscheint mir der Vorschlag von Autenrieth, die auf etwa in Form von Cyanquecksilber vorhandene Blausäure zu prüfende und gelbes Blutlaugensalz enthaltende Masse nach Zusatz

<sup>1)</sup> Säuerte man mit verdünnter Schwefelsäure an, so wird begreiflich die Menge dieser Blausäure eine grössere sein.

<sup>2)</sup> Man berücksichtige, dass eventuell auch andere giftige Stoffe, z. B. Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, sowie Fett und harzige Stoffe in den Aether eingehen können (siehe unter Ausmittelung der Alkaloide).

<sup>3)</sup> Sollte sich bei dem Uebersättigen etwas abscheiden, z. B. Fett oder Fettsäuren, so entferne man dieses vor der Destillation.

einer angemessenen Menge von Schwefelwasserstoffwasser im Kohlensäurestrom mit Natriumcarbonat der Destillation zu unterwerfen. Durch den Schwefelwasserstoff wird begreiflich sofort quantitativ die Blausäure aus dem Quecksilbersalze frei gemacht und destillirt dann, natürlich neben der erst durch die Kohlensäure aus den etwa sonst noch vorhandenen giftigen Cyaniden ausgetrieben werdenden Blausäure, leicht über <sup>1)</sup>).

Für den kaum denkbaren Fall, dass, wenn Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse vorhanden wäre, man auf Blausäure und Cyankalium und dann auch noch auf Phosphor zu untersuchen hätte, erscheint nach Vorigem der folgende Weg als der beste. Man säuert schwach an, setzt dann hinreichend kohlen-saures Calcium hinzu und destillirt aus dem Wasserbade, bei 40 bis 50° C., eine kleine Menge ab. In diesem Destillate ist die Blausäure zu suchen. Der Rückstand von der Destillation wird wieder angesäuert und nun nach dem Verfahren von Mitscherlich destillirt.

Nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure finden sich Körnchen von Fliegenstein, auch wohl noch von weissem Arsenik, welche etwa in den untersuchten Massen vorhanden waren, unverändert. Sie liegen am Boden des Kolbens oder der Retorte und werden gesammelt (S. 10).

### Alkohol, Chloroform und Carbolsäure.

**Alkohol.** Eine grosse Zahl pflanzlicher Gifte (Alkaloide u. a. m.) lässt sich den Drogen, in denen sie enthalten sind, durch Alkohol entziehen, man hat nur nöthig, diese mit Branntwein „anzusetzen“. So begreift es sich, dass der Weingeist ein bequemes Mittel zur Beibringung von Alkaloiden darstellt und sich häufig bei Untersuchungen auf solche Gifte neben diesen findet. Den Alkohol im Körper nachzuweisen, im Falle des Todes durch übermässigen Genuss geistiger Getränke, oder des Todes im trunkenen Zustande, wird fast immer mehr interessant als wichtig sein. Die Nachweisung muss stets gelingen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode ausgeführt werden kann, und wenn die zu untersuchenden Massen oder Substanzen (Mageninhalt, Lungen u. s. w.) in gut verschlossene Gefässe gegeben wurden. Gefässe, deren Mündung so weit ist, dass sie sich nicht verstopfen lassen, müssen mit nasser Thierblase oder Pergamentpapier überbunden werden.

<sup>1)</sup> Vergl. Arch. d. Pharm. 1893, 231. Bd., S. 107. Taylor destillirt, um die etwa an Quecksilber gebundene Blausäure aus der gelbes Blutlaugensalz enthaltenden Masse zu erhalten, nach Zusatz von Bicarbonat, mit etwas Zinkmetall, eine Methode, die mir ebenfalls beachtenswerth erscheint, auch wenn ihr der Vorwurf gemacht werden kann, dass dadurch die Massen mit Zink verunreinigt werden. (Pharmac. Centralhalle 1885, S. 107.)

Der Geruch der zu untersuchenden Masse ist zunächst zu berücksichtigen und die Reaction zu ermitteln. Der Mageninhalt der in Trunkenheit Verstorbenen reagirt meistens stark sauer von Essigsäure und riecht sauer<sup>1)</sup>.

Die Abscheidung des Alkohols geschieht durch Destillation, nachdem die saure Reaction der Masse vorsichtig durch kohlen-saures Natrium abgestumpft worden ist. Man lasse die Masse eher noch ein wenig sauer, als dass man sie alkalisch mache. Die Destillation wird im Wasserbade (oder einem Chlorcalium- oder Paraffinbade, S. 17) aus einer tubulirten Retorte oder einem Kolben bewerkstelligt, unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläserner Röhre. Sollte es nicht möglich sein, die Masse, ohne weiteres oder zerkleinert, in die Retorte oder den Kolben zu bringen, so rührt man dieselbe mit Wasser an, presst das Flüssige ab und verwendet dies zur Destillation. Wie viel abzudestilliren ist, muss dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben;  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{6}$  der Masse wird stets genug sein.

Das erhaltene Destillat wird über wasserentziehende Substanzen rectificirt, aus dem Wasserbade. Man giebt das Destillat in eine kleine tubulirte Retorte, einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche, schüttet reichlich trocknes kohlen-saures Kalium oder Chlorecalcium hinzu und destillirt nach einiger Zeit. Dass auch hierbei ein Kühlapparat angewandt wird, versteht sich wohl von selbst, ebenso, dass dieser Kühlapparat ein passend kleinerer sein muss. In Ermangelung eines solchen benutzt man eine mehrere Fuss lange, einige Linien weite, dünnwandige Glasröhre, die mit Papier umwickelt ist, das fortwährend durch auffliessendes Wasser benetzt wird. Die Röhre ist unten abwärts gebogen, so dass sie in die Vorlageflasche hineintritt, und ist begreiflich nach dieser hingeneigt. Wie viel abzudestilliren ist, muss wiederum dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben.

In dem Destillate wird sich nun der Alkohol fast immer schon durch den Geruch erkennen lassen. Durch Wägung in einem Fläschchen bestimmt man das specifische Gewicht, woraus sich der Betrag des Alkoholgehalts ergibt.

Das Destillat, in einem Platinlöffel erhitzt, entzündet sich, wenn auch nur wenig Alkohol darin vorhanden ist.

Giebt man zu dem alkoholhaltigen Destillate etwas Schwefelsäure nebst ein wenig Kaliumdichromat und erhitzt, so erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd; die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht in eine grüne oder grünliche über, und es zeigt sich zugleich der Geruch nach Aldehyd.

Wird das Erhitzen des Destillats mit Schwefelsäure und chrom-

<sup>1)</sup> Knyper hat nachgewiesen, dass auch in dem Gehirn der in Folge des Genusses von alkoholischen Getränken oder im Zustande der Trunkenheit gestorbenen Personen Alkohol enthalten ist.

saurem Kalium in einer kleinen Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der angefügten kleinen, gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die, mit Natronlauge erwärmt, sich gelb oder bräunlich färbt und dabei den charakteristischen Zimmtgeruch des so genannten Aldehydharzes annimmt.

Vermischt man das alkoholische Destillat mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, und fügt man dann ein wenig Essigsäure-Salz hinzu, so tritt beim Erhitzen der charakteristische Essigäthergeruch auf.

Digerirt man nach Carstanjen das weingeistige Destillat in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C., so wird der Weingeist in Essigsäure umgewandelt. Giesst man dann die Flüssigkeit von dem Platin ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natrium und dunstet sie ein, so bleibt essigsäures Salz zurück, welches beim Erhitzen mit arseniger Säure den bekannten Kakodylgeruch (siehe unter Nachweis der arsenigen Säure) entwickelt.

Giebt man zu der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Jod und so viel concentrirte Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Lösung erforderlich ist (nicht mehr), so bildet sich bei gelindem Erwärmen ein citrongelber Niederschlag von Jodoform, welcher unter dem Mikroskope betrachtet aus sechsseitigen Täfelchen, zuweilen auch aus sechsstrahligen Sternen besteht; bei geringem Gehalt der Flüssigkeit an Weingeist entsteht der Niederschlag erst nach mehrstündigem Stehen (Lieben). Die Reaction ist äusserst empfindlich<sup>1)</sup>, aber nicht charakteristisch, da eine Menge anderer flüchtiger Körper, z. B. Aceton, Aldehyd, dieselbe geben.

Weniger empfindlich, aber charakteristischer ist endlich die folgende, von Berthelot empfohlene Probe, die auf der Ueberführung des Alkohols in den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthyläther beruht. Man versetzt zu dem Ende eine Probe des fraglichen Destillates mit wenigen Tropfen Benzoylchlorid, schüttelt stark um und fügt nach einigen Minuten concentrirte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, abermals stark schüttelnd. Kam in dem Destillate Alkohol vor, so tritt nun bald der charakteristische Geruch des Benzoësäureäthers auf, der unter diesen Umständen durch die Lauge nicht zersetzt wird, während das stark riechende überschüssige Chlorbenzoyl in Chlorkalium und benzoësaures Salz sich verwandelt.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass durch die vorstehenden Reactionen der Alkohol auch in einem bei der Untersuchung auf Blausäure und Phosphor resultirenden alkoholhaltigen Destillate nachgewiesen wird, wenn die Nachweisung nöthig sein sollte (S. 19).

Morin theilt einen Fall mit, wo sich bei der Section eines Mannes, der sich im Zustande der Trunkenheit ertränkt hatte, ein starker

<sup>1)</sup> Sie lässt nach Lieben noch 1 Thl. Alkohol in 2000 Thln. Wasser erkennen.

Aethergeruch zeigte. Der Mageninhalt wurde destillirt, nach Neutralisation mit zweifach kohlensaurem Natrium; es resultirte ein leicht opalisirendes Destillat von sehr bemerkbarem Aethergeruche. Das Destillat, in einer Flasche mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sich nichts mehr von diesem löste, gab beim ruhigen Hinstellen eine dünne Flüssigkeitsschicht von Aethergeruch, welche brennbar war. Morin meint, dass sich der Alkohol unter Umständen im Magen in Aether verwandle <sup>1)</sup>.

**Chloroform.** Die Abscheidung des Chloroforms wird wie die des Alkohols bewerkstelligt. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloroform wird sich dasselbe schon durch seinen süsslichen Geruch verrathen und geht in Form von Oeltropfen mit den Wasserdämpfen über; lässt man das Destillat in einem unten zu einer Capillare spitz zulaufenden Röhrchen stehen, so sammelt sich das Chloroform in der Spitze des Röhrchens an. Die darüber stehende Flüssigkeit lässt sich mit Hülfe einer Saugpipette entfernen, das Chloroform in Weingeist lösen und, wie unten gezeigt werden wird, weiter prüfen. Sind nur geringe Mengen von Chloroform vorhanden, so lösen sich diese in dem gleichzeitig übergehenden Wasser auf. Das Destillat besitzt natürlich den charakteristischen Chloroformgeruch und einen eigenthümlichen süsslichen Geschmack.

Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man bringt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche und befestigt in deren Mündung mittelst eines durchbohrten Korks eine rechtwinklig gebogene, verhältnissmässig weite Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase. Man erwärmt nun die Flüssigkeit, während eine Stelle des horizontalen Schenkels der Glasröhre mittelst einer Lampe zum anfangenden Glühen erhitzt ist. Das entweichende Chloroform wird an der glühenden Stelle zerlegt in Kohle, Salzsäure und Chlor, und ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Streifen Papier, den man in die Mündung der Röhre geschoben hat, wird gebläut. Dass die Färbung wieder verschwindet, wenn Chlor im Ueberschusse zu dem Papiere kommt, versteht sich von selbst; ich will aber darauf aufmerksam machen, dass die Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann den Papierstreifen in die Röhre schiebt. Da nämlich Kleister, welcher von Jod gebläut ist, bei Siedhitze entfärbt wird, so kann Kleister bei Siedhitze durch Jod nicht blau werden. Die bei der Zerlegung des Chloroforms auftretende Salzsäure kann man in Wasser auffangen und in demselben durch Silberlösung nachweisen.

<sup>1)</sup> Die Thatsache des Vorkommens kleinster Mengen von Alkohol im Pflanzenreiche und der Bildung geringer Mengen der Verbindung bei der Verwesung thierischer Substanzen hat für die Toxikologie keine Bedeutung.

Vitali entwickelt aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, der eine Waschflasche mit Wasser und schliesslich eine kleine, mit einem bis auf den Boden gehenden Trichterrohre versehene gleiche Flasche passirt, um aus dieser durch ein Glasrohr mit Platinspitze (S. 22) zu entweichen.

Wenn man nachgewiesen hat, dass das angezündete Gas eine farblose Flamme giebt, und dass diese auch durch einen hineingehaltenen blanken, feinen Kupferdraht nicht blau gefärbt wird (Beweis für die Abwesenheit von Salzsäure), so giebt man in die letzte, vorher erst mit wenig Wasser beschickte<sup>1)</sup> Flasche einen Theil der auf Chloroform zu prüfenden Flüssigkeit. Der nun durch diese streichende Wasserstoff führt Chloroform mit sich fort, welches bei der Verbrennung mit dem Wasserstoffgase Salzsäure bildet. Hält man jetzt den Kupferdraht in die Flamme, so färbt sich diese intensiv blau, in Folge der Bildung von Kupferchlorid.

Diese Probe eignet sich namentlich als Vorprobe auf Chloroform, ist aber durchaus nicht beweisend für dessen Gegenwart, da die Reaction auch durch andere leicht flüchtige Chlorverbindungen, z. B. Aethylidenchlorid, Methylenchlorid, die beschränkte arzneiliche Anwendung finden, zu Stande gebracht wird.

Zur Nachweisung des Chloroforms in der alkoholischen Lösung (siehe oben) eignet sich vorzüglich die von A. W. Hofmann angegebene Reaction, welche auf dem Verhalten des Chloroforms zu den primären Monaminen bei Gegenwart von Aetzkali beruht, wobei das Chloroform die Bildung eines Isonitril (Carbylamin) veranlasst, welches sich durch seinen äusserst penetranten Geruch zu erkennen giebt. Man mischt in einem Probirröhrchen eine alkoholische Lösung von Aetzkali mit einigen Tropfen Anilin<sup>2)</sup>, fügt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit hinzu und erwärmt ganz gelinde. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt bald eine heftige Reaction, bei welcher sich der höchst widerwärtige Geruch des Isonitril (Phenylcarbylamin) entwickelt. Die Reaction giebt nach Hofmann noch 1 Theil Chloroform in 5000 bis 6000 Theilen Alkohol zu erkennen.

Bromoform, Jodoform geben dieselbe Reaction; es liegt auf der Hand, dass auch alle diejenigen Körper, welche durch Aetzkali unter Bildung von Chloroform zerlegt werden, unter den oben angegebenen Umständen Isonitril liefern; da Chloral sehr leicht durch Basen unter Bildung von Chloroform zersetzt wird, so kann in alkalisch reagirenden Massen vorkommendes Chloroform sich erst aus Chloral gebildet haben, eine Erwägung, die deshalb von Belang ist, weil das Chloral in Form eines Hydrates ein seit einiger Zeit häufig angewandtes, schlaferzeugendes Mittel abgiebt, das wegen seiner die Herzthätigkeit lähmenden Eigen-

<sup>1)</sup> Zur Absperrung des unteren Endes des Gaseinleitungsrohres sowohl wie der Trichterröhre, die beide bis auf den Boden der Flasche gehen.

<sup>2)</sup> Jedes andere primäre Amin, z. B. Aethylamin, leistet dieselben Dienste.

schaften auch schon mehrfach acute Vergiftungen zu Stande gebracht hat. Das Chloralhydrat ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und kann sich deshalb in dem wässrigen Destillate bei der Prüfung auf Chloroform neben diesem finden. Es lässt sich der wässrigen Lösung durch Aether entziehen und bleibt aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten krystallinisch zurück. Um Chloralhydrat neben Chloroform nachzuweisen, prüft man das fragliche, durch Weinsäure schwach angesäuerte Destillat im Vitali'schen Apparate auf Chloroform, indem man — um Spuren von Chloral zurückzuhalten — zwischen die zweite Flasche und die Gasableitungsröhre mit Platinspitze eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure einschaltet. Tritt die Blaufärbung ein, so ist Chloroform vorhanden. Nun wird die kein Chloroform enthaltende, bezw. davon befreite Flüssigkeit (durch hinreichend langes Durchleiten des Gasstromes unter gelindem Erwärmen der Flasche, worin sich die Flüssigkeit befindet) durch Kalilauge stark alkalisch gemacht und weiter Wasserstoff durchgeleitet. Tritt jetzt die Färbung ein, so ist Chloralhydrat vorhanden, welches in der alkalischen Flüssigkeit die Spaltung in Chloroform (und Ameisensäure) erlitt.

Empfehlenswerth sind auch die nachstehenden von Lustgarten bezw. Reichardt angegebenen Reactionen. Man löst eine kleine Menge  $\beta$ -Naphtol in Kalilauge, erwärmt auf etwa  $50^{\circ}\text{C}$ . und fügt dann einige Tropfen des zu untersuchenden Destillates hinzu. Ist Chloroform (oder Chloralhydrat) darin enthalten, so färbt sich die Mischung vorübergehend blau.

Erwärmt man eine Probe des wässrigen Destillates oder der alkoholischen Lösung des Chloroforms mit einer alkalischen Kupfersalzlösung<sup>1)</sup>, so findet nach einiger Zeit Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt (Reichardt).

Verfügt man über eine nicht zu geringe Menge von Chloroform, so kann man endlich auch die folgende Reaction anstellen. Man erhitzt die alkoholische Lösung desselben mit einer weingeistigen Lösung von Ammoniak und Aetzkali einige Minuten im Wasserbade; es bildet sich Cyankalium, welches dann, wie oben (S. 27) ausgeführt wurde, durch die Berlinerblau- Reaction nachzuweisen ist. Die wässrige Lösung giebt wegen ihres zu geringen Gehaltes an Chloroform die Reaction nicht.

**Carbolsäure.** Seitdem die Carbolsäure (auch Phenol oder Phenylalkohol genannt) wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften in der

<sup>1)</sup> Die Kupfersalzlösung erhält man durch Vermischen einer Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von Weinsäure und Uebersättigung der Flüssigkeit mit Kalilauge. Die Flüssigkeit darf dabei kein Kupferhydroxyd abscheiden. Findet dieses auf Zusatz der Kalilauge statt, so fehlt es an Weinsäure. Sehr gut eignet sich auch für den Versuch die sogen. Fehling'sche Lösung, deren man sich unter anderem zum Nachweis des Pikrotoxins bedient (siehe dieses). Dieselbe darf natürlich nicht schon beim Erhitzen für sich Kupferoxydul abscheiden. Wie das Chloroform, so reduciren wiederum alle diejenigen Körper die Kupfersalzlösung, welche beim Erwärmen mit Kali Chloroform liefern, z. B. Chloral, Trichloressigsäure.

chirurgischen Praxis ausserordentlich häufig angewandt wird und als Desinficiens im wirthschaftlichen Leben fast zu dem Range eines Hausmittels erhoben ist, gehören Vergiftungen mit der Verbindung, namentlich unabsichtliche, durch Fahrlässigkeit, aber auch absichtliche, nicht zu den Seltenheiten. Meistens wird schon der eigenthümliche, intensive Geruch die Gegenwart derselben in den Objecten erkennen lassen.

Von den zur Abscheidung der Carbonsäure aus Organen, Contentis u. s. w. und zum Nachweis derselben dienenden Methode ist die zuerst von Landolt angegebene, welche auf der Isolirung der Verbindung durch Destillation und ihrer nachherigen Fällung als Tribromphenol beruht, die empfehlenswertheste. Man unterwirft die Objecte, nachdem man sie durch Weinsäure angesäuert, eventuell auch zerkleinert und mit Wasser verdünnt hat, der Destillation über freiem Feuer oder, noch besser, mittelst Durchleitens eines Wasserdampfstromes in der (S. 17) zum Zwecke der Abscheidung des Phosphors, nach dem Vorschlage von Buchner, empfohlenen Art und Weise. Obgleich Phenol sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und deshalb der grösste Theil der Verbindung schnell übergeht, so muss man doch die Destillation sehr lange fortsetzen, wenn deren letzte kleinste Reste in das Destillat hinübergetrieben werden sollen<sup>1)</sup>. In diesem wird sich nun schon in der Regel durch den Geruch die Verbindung bemerkbar machen. Da sich dieselbe erst in etwa 20 Thln. Wasser löst, so werden, falls grössere Mengen vorhanden sind, diese zum Theil in Gestalt kleiner, farbloser oder röthlicher Oeltropfen, die sich auf weiteren Zusatz von Wasser auflösen, in dem wässerigen Destillate enthalten sein.

Durch wiederholtes Schütteln mit angemessenen Mengen von Aether oder leicht siedendem Petroleumäther kann man dem Destillate das Phenol entziehen und dieses durch Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem offenen Schälchen oder durch Abdestilliren in einem Kölbchen im Wasserbade isoliren. Der Verdunstungsrückstand, eine farblose bis bräunliche, dickliche, brennend schmeckende, leicht in Aether und Alkohol lösliche Flüssigkeit, giebt, in Wasser aufgenommen und nach Beseitigung von etwa sich nicht lösenden Antheilen<sup>2)</sup> durch ein mit Wasser genetztes Filter, die nachstehenden Reactionen.

Eisenchlorid färbt die Lösung schön blauviolett; da ein Ueberschuss des Reagens die Reaction beeinträchtigt, so wende man eine ganz verdünnte Lösung des Salzes an und füge diese mittelst eines Glasstabes nach und nach zu der Phenollösung, bis die grösste Inten-

<sup>1)</sup> Bei einem von Bischoff beschriebenen Versuche, wo 1 kg Organtheilen 0,5 g Phenol beigemischt waren, mussten 2 Liter Flüssigkeit abdestillirt werden, ehe das Destillat auf Zusatz von Bromwasser keine Fällung mehr gab. Der grösste Theil des Phenols war jedoch schon im ersten Drittel des Destillates enthalten.

<sup>2)</sup> Kohlenwasserstoffe aus unreiner, meistens auch unangenehm riechender Carbonsäure.

sität der Blaufärbung erreicht ist. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction liegt bei einer Verdünnung von 1 : 3000.

Fügt man zu der wässerigen Phenollösung etwa  $\frac{1}{4}$  Vol. Ammoniakflüssigkeit, dann einige Tropfen (nicht mehr!) Chlorkalklösung<sup>1)</sup>, und erwärmt gelinde (nicht bis zum Kochen), so nimmt die Mischung eine blaue Färbung an; ist die Phenollösung sehr verdünnt, so entsteht erst nach einiger Zeit eine grüne bis grünliche Färbung. Die Reaction soll eben noch 1 Thl. Phenol in 50000 Thln. Wasser erkennen lassen.

Noch empfindlicher als diese von Lex zuerst angegebene Reaction ist nach Almén die folgende, von Plugge<sup>2)</sup> herrührende.

Erhitzt man die Phenollösung mit einigen Tropfen Millon'schen Reagens<sup>3)</sup> zum Kochen und setzt ihr dann vorsichtig etwas Salpetersäure hinzu (ein Ueberschuss muss vermieden werden!), so färbt sie sich intensiv roth. Noch schöner soll sich nach Dragendorff die Färbung gestalten, wenn man die Phenollösung mit dem Reagens in der Kälte stehen lässt.

Wenn man nach Kromer wässrige Phenollösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mengt und, ohne umzuschütteln, einen Tropfen Salpetersäure (1:4) hinzufügt, so treten röthliche Streifen auf, in sehr verdünnter Lösung zeigt sich nach einigen Secunden himbeerrothe Färbung.

Charakteristisch und auch sehr empfindlich ist die Reaction mit Bromwasser, wodurch in der Phenollösung ein weisser oder gelblichweisser, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Tribromphenol<sup>4)</sup> entsteht. Als Grenze für die Entdeckung des Phenols mittelst dieser Reaction kann 1 : 60000 angegeben werden. Bei dieser Verdünnung bildet sich allerdings der Niederschlag erst nach längerer Zeit, zeigt aber bei seiner mikroskopischen Prüfung die schönsten und charakteristischsten Krystallformen. Da Brom sich nicht eben reichlich in Wasser auflöst, so sei man mit dem Zusatz des Bromwassers nicht zu sparsam, vermeide aber auch einen grossen Ueberschuss desselben.

Diese Reaction eignet sich nun auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols. Zu dem Zwecke versetzt man das ursprüngliche Destillat oder einen Theil desselben, eventuell zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur Lösung des Phenols und Entfernung des dabei etwa ungelöst Bleibenden (s. o.), mit so viel Bromwasser, dass die Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint, lässt einige Zeit stehen, sammelt dann das Tribromphenol auf einem vorher getrockneten und

<sup>1)</sup> Man reibt Chlorkalk mit 20 Thln. Wasser an und filtrirt nach einigem Stehen.

<sup>2)</sup> Sie soll noch den Nachweis von  $\frac{1}{100}$  mg Phenol in einer Lösung von 1 : 2000000!! gestatten.

<sup>3)</sup> Durch Auflösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnen der Lösung mit 2 Vol. Wasser dargestellt.

<sup>4)</sup> Daneben entsteht immer etwas Tribromphenolbrom.

gewogenen Filter, lässt es bis zum constanten Gewichte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen und wägt. Die gefundene Menge, mit 0,2839 multiplicirt, giebt die dem Tribromphenol entsprechende Menge Phenol.

Das reine Tribromphenol schmilzt bei 95° C., löst sich in heissem Alkohol, auch in verdünnter Kalilauge, und wird aus der Lösung in letzterer bei Uebersättigung mit Säuren wieder abgeschieden. Behandelt man es in alkoholischer Lösung unter schwachem Erwärmen mit Natriumamalgam <sup>1)</sup>, so wird Phenol regenerirt, welches sich durch Destillation der alkalischen Lösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, gewinnen lässt.

Endlich kann man auch eine angemessene Menge des durch Verdunstung der ätherischen Ausschüttelung (s. o.) erhaltenen Phenols in einem Kölbchen mit aufgesetzter Glasröhre oder angefügtem Kühler langsam zu mässig concentrirter Salpetersäure hinzufügen und dann anhaltend erwärmen; es entsteht schliesslich Trinitrophenol — Pikrinsäure — eine Verbindung, die sich der sauren Flüssigkeit durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten dieser Lösung in gelben Kryställchen zurückbleibt, welche in Wasser zu einer stark gelb gefärbten, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit auflöslich sind, worin sich ein Faden weisser Wolle oder Seide gelb färbt <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Zur Darstellung desselben trägt man in anfangs erwärmtes Quecksilber nach und nach, in kleinen Antheilen, etwa 3 Proc. Natrium.

<sup>2)</sup> Die Pikrinsäure ist stark giftig, und sie hat auch, wie ihre ebenfalls gelb gefärbten Salze, zu Vergiftungen gedient. Ihre Gegenwart wird sich wohl meistens schon durch die Färbung der Objecte zu erkennen geben. Zum weiteren Nachweise kann man letztere mit salzsäurehaltigem Alkohol auskochen und in einen Theil des Filtrates je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle einhängen. Nach 24 Stunden nehme man die Fäden heraus, wasche sie mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Ist Pikrinsäure in der Lösung, so erscheint nur der Woll- oder Seidenfaden gelb gefärbt, da Baumwolle, wie überhaupt stickstofffreie vegetabilische Fasern, durch Pikrinsäure nicht gefärbt werden. Dampft man einen anderen Theil des alkoholischen Filtrates zur Trockne, zieht den Rückstand mit Wasser aus, versetzt die gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit etwas einer Lösung von Cyankalium (1:2) und erhitzt dann, so entsteht bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung (Isopurpursäure-Reaction).

Neben der Pikrinsäure hat das Dinitrokresol, namentlich als Kaliumverbindung (Victoriagelb, Safransurrogat), technische Verwendung, z. B. zum Färben von Butter, Backwerk, Liqueuren, gefunden. Weyl hat zuerst darauf hingewiesen, dass die Verbindung, welche beklagenswerther Weise nach dem deutschen Gesetze vom 5. Juli 1887, betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln etc., nicht von derartigen Verwendungen ausgeschlossen ist, zu den starken Giften gehört, und einen dadurch am Menschen hervorgerufenen Todesfall besprochen. Es sollte danach das Präparat aus der Reihe der zulässigen Farben gestrichen werden. (Vergl. Weyl, Ber. d. d. chem. Ges., Jahrg. 1888, S. 512 d. Referate. — Gerlach, chem. Centralbl. 1888, S. 838. — Weyl, Die Theerfarben, 1889; und zur Kenntniss der erlaubten Farben, Deutsche medic. Wochenschrift, 1887, Nr. 45.)

Da sich das Phenol in sehr geringer Menge im thierischen Körper normal als Product der Verdauung von Eiweissstoffen findet und zudem aus diesen bei der Fäulniss in weit grösserer Menge entsteht, so ist namentlich bei der Untersuchung putrider Leichentheile<sup>1)</sup> eine quantitative Bestimmung desselben unerlässlich, sowie begreiflich aus Spuren von gefundenem Phenol niemals der Schluss auf eine stattgefundene Phenolvergiftung gezogen werden darf<sup>2)</sup>.

In neuerer Zeit werden als Desinfectionsmittel wie nicht minder zu Heilzwecken vielfach auch höhere Phenole, die nächsten Homologen des eigentlichen Phenols, namentlich die Kresole, verwandt. Sie wirken ähnlich, aber schwächer als die Carbonsäure<sup>3)</sup> und bilden die wesentlichen Bestandtheile einer grossen Zahl von Präparaten, z. B. des Creolins, Saponicarbols, Lysols. In einigen dieser Präparate sind die höheren Phenole mit Seife oder Phenolen gemengt. In die Reihe dieser gehört der Liquor Kresoli saponatus des Nachtrages zur 3. Auflage des Deutschen Arzneibuches, ein Gemisch gleicher Theile rohen Kresols und Kaliseife. Das in jüngster Zeit von Nördlinger in Bockenheim bei Frankfurt a. M. als Cresolum liquefactum purum in den Handel gebrachte Präparat ist eine flüssige Mischung äquimolecularer Mengen von reinem Orthokresol und Wasser, in etwa 100 Thln. Wasser löslich. Auch die frühere sogenannte 100 procentige rohe Carbonsäure des Handels enthielt wesentlich nur höhere Phenole. Der Seifenzusatz macht die höheren Phenole leicht wasserlöslich und emulgirt zudem die etwa vorhandenen Kohlenwasserstoffe bei Wasserzusatz.

Die Kresole lassen sich wie die Carbonsäure durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden und zeigen im Allgemeinen auch die Reactionen der letzteren Verbindung, z. B. die mit Bromwasser. Eisenchlorid färbt die Ortho- und Metaverbindung blau, die Paraverbindung violettblau. Millon's Reagens färbt die beiden ersteren schon in der Kälte violett, und bei der Kromer'schen Phenolprobe soll sich nur die Paraverbindung braun färben und krystallinische Ausscheidungen geben. Der Siedepunkt sämmtlicher Kresole liegt höher als der der Carbonsäure. So siedet z. B. das Orthokresol bei 188°, das Phenol schon bei 183°, die Paraverbindung erst bei 198°.

<sup>1)</sup> Die Menge Phenol, welche normal von einem Menschen in 24 Stunden bei gemischter Nahrung abgesondert wird, beträgt nach Engel durchschnittlich 0,015 g. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass, mit Rücksicht auf die antiseptischen Eigenschaften der Carbonsäure, Massen, welche diese Verbindung in hinreichender Menge enthalten, in der Regel nicht in Fäulniss übergehen.

<sup>2)</sup> Das Buchenholztheerkreosot, welches als Heilmittel Anwendung findet, riecht dem Phenol ähnlich, ist wie dieses mit Wasserdämpfen flüchtig, auch in Aether leicht löslich, unterscheidet sich jedoch von der Carbonsäure durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, sowie dadurch, dass seine wässrige Lösung durch kleinste Mengen Eisenchlorid schnell vorübergehend blau, dann graugrün gefärbt wird. Mit dem gleichen Volumen Collodium geschüttelt, bildet es keine Gallerte, während Phenol unter diesen Umständen eine solche liefert.

<sup>3)</sup> Hinsichtlich ihrer desinfectirenden Eigenschaften sind sie aber der Carbonsäure überlegen.