

## Untersuchung auf Oxalsäure.

Die technische Verwendung, welche die giftige Oxalsäure, z. B. in der Färberei, Bleicherei und auch wohl in den Haushaltungen, unzweckmässiger Weise, zum Reinigen von kupfernen oder messingenen Gegenständen gefunden hat, sowie die Benutzung ihres fast ebenso giftig wirkenden Kaliumsalzes, welches im Handel als Kleesalz bezeichnet wird, zum Entfernen von Tinten- und Rostflecken, lassen es begreiflich erscheinen, dass durch dieselbe häufig Vergiftungen aus Unachtsamkeit oder durch Verwechslung mit unschädlichen, ähnlich aussehenden Substanzen, z. B. mit Bittersalz, vorkommen. Aber auch zum Selbstmorde und zum Verbrechen des Giftmordes sind die genannten Präparate nicht selten verwendet worden <sup>1)</sup>.

Aus dem Leichenbefunde werden sich nicht gerade häufig Hinweise auf Oxalsäurevergiftungen ergeben, namentlich dann nicht, wenn die Leiche schon in einem vorgerückten Stadium der Fäulniss sich befindet. Meistens wird der grössere Theil des Giftes bald nach der Einführung, schon aus den ersten Wegen, durch Erbrechen entfernt, und das bei der Fäulniss sich bildende Ammoniak kann die saure Reaction der Contenta, welche durch eingeführte Oxalsäure hervorgerufen wird, völlig wieder aufheben; auch veranlassen neutrale oxalsäure Salze nur geringe Degenerationen der ersten Wege. Bei der mikroskopischen Untersuchung der Schleimhaut des Magens und Zwölffingerdarmes resp. des Magenschleimes von mit Oxalsäure oder Oxalaten vergifteten Personen finden sich nach Bischoff <sup>2)</sup> nicht selten an einzelnen Stellen sehr reichliche, an anderen Stellen weniger zahlreiche kleine Krystalle, welche vorwiegend klinorhombische Prismen darstellen. Denselben Krystallen begegnet man in den Harncanälchen der Nieren. Vereinzelt beobachtet man scharfkantige, quadratische Octaëder, die mit Brief-

<sup>1)</sup> Auffallender Weise entfallen die meisten dieser Vergiftungen auf England und hier vorzugsweise auf die Hauptstadt London und die Grafschaft Middlesex. In Deutschland sind erst in jüngster Zeit Vergiftungen mit Oxalsäure (Zuckersäure, Kleesäure), und nicht minder mit Kleesalz, in Mode gekommen.

<sup>2)</sup> „Zur Ermittlung der Oxalsäure bei Vergiftungen“, Rep. d. analyt. Chem. 1883, S. 308 und: „Vertheilung der Oxalsäure im Organismus bei Vergiftungen“ — Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 1347. Nach Bischoff tritt auf Organen der mit Oxalsäure Vergifteten oft und schnell eine massenhafte Entwicklung von Schimmelpilzen ein. Vitali fand übrigens, dass die Oxalsäure sich in stark faulenden Massen noch nach  $\frac{3}{4}$  Jahren sicher nachweisen liess.

couverten Aehnlichkeit zeigen und, wie die klinorhombischen, aus oxalsaurem Calcium bestehen.

Beide Kategorien von Krystallen sind unlöslich in kaltem und warmem Wasser, auch in Ammoniak, Kalilauge und in Essigsäure, sie lösen sich dagegen in Mineralsäuren. Beim Glühen auf dem Platinblech verwandeln sie sich ohne Schwärzung (wenn frei von fremden Beimengungen!) in kohlen-saures Calcium und brausen dann beim Uebergiessen mit Säuren auf.

Am schönsten kann man diese Krystalle sichtbar machen, wenn man sie unter dem Polarisationsmikroskope auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte und gegen die genannten Agentien prüft. Es treten dann die Krystalle leuchtend aus dem dunklen Gesichtsfelde hervor, heben sich von den etwa vorhandenen störenden Beimengungen, die, wenn sie gleichfalls optisch wirksam sein sollten, durch das eine oder andere der angegebenen Agentien entfernt werden können, ganz bestimmt ab <sup>1)</sup>.

Zur Abscheidung der freien und auch der sogenannten halbgebundenen Oxalsäure des Kleesalzes <sup>2)</sup> zieht man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete Untersuchungsobject wiederholt mit siedendem absolutem Alkohol aus, verdunstet die vereinigten Auszüge bis zur Extractdicke, nimmt den Rückstand nochmals in Alkohol auf, entfernt etwa Ungelöstes durch Filtration, dunstet abermals ein, nimmt den dann bleibenden Rückstand in Wasser auf und versetzt die klare wässerige Lösung, nach Hinzufügung von Essigsäure (um Fällung von phosphorsauren Erden zu verhüten), mit einer Lösung von Chlorcalcium oder essigsäurem Calcium, wodurch die Oxalsäure meistens als reines, weisses Calciumoxalat, vielleicht neben kleinen Mengen von schwefelsäurem Calcium, gefällt wird. Bedient man sich zur Fällung einer Auflösung des letzteren (Gypswasser), so fällt begreiflich das Oxalat frei von Sulfat aus.

Auf die Extraction mit Alkohol folgt eine solche mit Wasser, um die in den Objecten etwa enthaltenen oxalsauren Alkalien (Kleesalz) zu gewinnen, und die Rückstände dieser Behandlung digerirt man

<sup>1)</sup> Im Blute mit Oxalsäure Vergifteter findet man das Oxalat nach Bischoff meistens in kleinen Quadratoctaëdern. Das durch pflanzliche Nahrungsmittel oder Medicamente etwa eingeführte Calciumoxalat ist von den angegebenen Formen leicht zu unterscheiden. Die spiessähnlichen oder nadelförmigen, zuweilen zu Bündeln angeordneten quadratischen Prismen, mit Quadratoctaëdern combinirt, verschiedener Pflanzen, z. B. die Raphiden der Rhabarberwurzel, sind so charakteristisch anders gestaltet, dass man durch dieselben nicht wohl getäuscht werden kann.

<sup>2)</sup> Bischoff giebt an, dass unter dem Namen „Kleesalz“ in Berlin häufiger nicht das eigentliche Kleesalz, das saure Kaliumoxalat, sondern das „übersaure“ Salz geht, welches, da es erheblich schwerer löslich als das Monokaliumoxalat ist, im Vergleich zu diesem weniger giftig wirkt. Das Monokaliumdioxalat spaltet sich beim Digeriren mit Alkohol in unlösliches saures Salz und lösliche Oxalsäure, so zwar, dass gerade die Hälfte der in dem Salze enthaltenen, d. i. die „halbgebundene“ Säure, in die Lösung eingeht.

mit verdünnter Salzsäure, um endlich etwa vorhandenes oxalsaures Calcium in Lösung überzuführen. Die bei letzterer Operation erhaltenen Lösungen, welche meistens keine reine Fällungen von Calciumoxalat geben, dampft man zur Trockne und entzieht dem Rückstande die Oxalsäure durch Alkohol, den man mit ein wenig Salzsäure ansäuerte. Mit dem Verdampfrückstande dieser Lösung verfährt man dann wie oben angegeben.

Die bei schliesslicher Extraction der Objecte mit salzsäurehaltigem Wasser entstehende, meistens stark braun gefärbte Lösung kann man nach Bischoff zweckmässig auch so behandeln. Man fügt zu ihr einen sehr geringen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch oxalsaures Calcium mit geringen Mengen von phosphorsaurem Calcium und phosphorsaurem Ammonmagnesium ausgeschieden wird. Den in der Regel bräunlich gefärbten und durch Decantation gereinigten Niederschlag digerirt man nun mit verdünnter Essigsäure, wodurch die Phosphate, aber auch organische Substanzen aufgelöst werden, sammelt ihn hierauf in einem Filter, wäscht mit verdünnter Essigsäure, dann mit Alkohol aus, löst ihn abermals in Salzsäure und fällt von neuem mit Ammoniak.

Zur Bestätigung, dass der auf die eine oder andere Weise erhaltene Niederschlag Calciumoxalat ist, können mit ihm, nachdem sein Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen (s. o.) festgestellt ist, etwa noch die folgenden Versuche vorgenommen werden.

Man erwärmt eine nicht zu kleine Menge des trocknen Niederschlages mit concentrirter Schwefelsäure in einem Probirröhrchen mit enger Oeffnung. Die in Freiheit gesetzte Oxalsäure zerfällt unter Aufschäumen der Flüssigkeit in Kohlensäure und Kohlenoxyd; beim Einleiten des Gases, welches sich an der Mündung des Röhrchens entzünden lässt, in Kalkwasser, findet Trübung des letzteren statt.

Eine andere Portion des Niederschlages erwärmt man mit etwas fein gepulvertem Braunstein (den man zweckmässig zuvor durch ganz verdünnte Salpetersäure von Carbonaten befreit hat) in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure; die Oxalsäure des Salzes wird zu Kohlensäure oxydirt, welche wie oben nachgewiesen werden kann.

Man kocht eine andere Menge des Salzes mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium; es entsteht unlösliches Calciumcarbonat und eine Lösung von oxalsaurem Natrium, welche nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, auf Zusatz von Chlorcalcium u. s. w. von neuem Calciumoxalat fallen lässt. Tropft man in die mit Schwefelsäure übersättigte Lösung des Natriumsalzes die rothe Auflösung von Kaliumpermanganat, so wird diese sofort entfärbt, und erwärmt man jene mit einer Lösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in Gestalt eines dunkelbraunen Pulvers ab.

Will man aus dem Calciumoxalat die freie Säure darstellen, so kann man das Salz zunächst auf angegebene Weise in Natriumoxalat verwandeln, die mit Essigsäure übersättigte Lösung desselben mit

essigsauerm Blei fällen, das oxalsaure Blei, nach dem Auswaschen, in Wasser vertheilen und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit kräftig nach dem Gase riecht, zersetzen. Das Filtrat von dem Schwefelblei enthält freie Oxalsäure, die beim Eindunsten der Lösung in kleinen Prismen hinterbleibt und, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist weiter gereinigt werden kann.

Bei der Beantwortung der Frage nach einer Oxalsäurevergiftung hat man zu berücksichtigen, dass Oxalsäure oder Oxalate natürliche Bestandtheile vieler Vegetabilien sind, dass sie auch im Harne selten fehlen, dass die Oxalurie als Krankheitssymptom bei Rheumatismus, Podagra u. a. m. auftritt, ja dass selbst in den Fäces Oxalate angetroffen werden. Deshalb wird wohl in der Regel die Säure quantitativ zu bestimmen sein und der Schluss auf eine stattgefundene Oxalsäurevergiftung nur aus grösseren Mengen der Verbindung gezogen werden dürfen.

Zur quantitativen Bestimmung der Säure kann man entweder das Gewicht des auf oben angegebene Weise erhaltenen Calciumoxalates, durch Sammeln in einem getrockneten und gewogenen Filter, feststellen (das bei 100° C. getrocknete Salz entspricht der Formel:  $C_2O_4Ca + H_2O$ ), oder aber das Calciumoxalat in verdünnter Salzsäure auflösen und in der Lösung mittelst einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte die Oxalsäure titrimetrisch bestimmen.

Dass man die Untersuchung auf Oxalsäure u. s. w. auch mit dem Weinsäure enthaltenden Destillationsrückstände vornehmen kann, der sich bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure ergibt (S. 15), ist selbstverständlich. Zu dem Zwecke verdampft man diesen im Wasserbade (begrifflich, ohne ihn vorher mit Natriumcarbonat abzustumpfen, S. 122) zur Trockne, zieht den Rückstand, wie oben empfohlen, wiederholt mit absolutem Alkohol aus, dunstet ein, nimmt nochmals in Alkohol auf, löst den sich nun ergebenden Verdampfrückstand in Wasser, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und versetzt sie dann mit reichlichen Mengen Kalkwasser, wodurch eventuell Calciumoxalat, sowie Calciumphosphat und Calciumtartrat, gefällt werden. Fügt man schliesslich zu der Flüssigkeit Essigsäure bis zur sauren Reaction und reichlich Chlorammonium, so bleibt nur das Oxalat ungelöst. Durch Ausziehen der mit Alkohol extrahirten, von der Weinsäure befreiten Objecte mit Wasser und demnächst mit verdünnter Salzsäure erhält man dann die etwa in jenen enthaltenen oxalsauren Alkalien und resp. das Calciumoxalat derselben <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Man kann auch, wenn Anhaltspunkte für eine Kleesalzvergiftung vorliegen, in dem Rückstande von der Extraction der Objecte mit absolutem Alkohol (zur Aufnahme der freien und halb gebundenen Oxalsäure s. o.) oder in einem besonderen Theile derselben das Kali quantitativ bestimmen, hat dabei aber selbstverständlich auf den normalen Alkaligehalt der Objecte Rücksicht zu nehmen.

Handelt es sich nur um den Nachweis von Oxalsäure und kommt es dabei nicht darauf an, die Verbindungsform festzustellen, so extrahire man die Objecte sogleich mit salzsäurehaltigem Alkohol und behandle die dabei resultirende Lösung wie angegeben <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist (Arch. d. Pharm., Bd. 10, S. 172) behauptet worden, dass bei der „Zerstörung“ der Objecte mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat sich Oxalsäure bilde; schon aus diesem Grunde dürfte, entgegen der Annahme von Jeserich (S. 168, Anm. 2), kein Sachverständiger der Untersuchung auf Oxalsäure die Behandlung der Massen mit jenen Agentien vorangehen lassen.