

Traubensäure oder in betrügerischer Absicht zugesetzte Oxalsäure werden durch Gipswasser in der 10 proz. Lösung der Säure an der eintretenden Fällung erkannt.

Phenol, Carboisäure, Phenylalkohol, Phenylsäure, $C_6H_5O_2 = HO, C_6H_5O$ oder C_6H_6O (*Acidum phenicum*, *Acidum carbolicum*), ist ein hauptsächlichster Bestandteil der Produkte der trocknen Destillation der Steinkohlen, daher Bestandteil des schweren Steinkohlenteeröls. Es entsteht auch bei der trocknen Destillation der Knochen, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhoea hastilis*, mehrerer Körper der Salicylgruppe, der Chinasäure, und ist auch nachgewiesen im Bibergeil, sowie im Harn der Rinder, Pferde, Menschen*). — Völlig rein krystallisiert Phenol in langen farblosen Prismen, welche bei 35—44° C zu einer farblosen, stark lichtbrechenden, etwas dicklich fließenden Flüssigkeit schmelzen und bei 182° sieden. Schon ein sehr geringer Gehalt an Wasser drückt den Schmelzpunkt und Siedepunkt bedeutend herunter, so dass das Phenol bei einem Gehalt von 3 Proz. Wasser bei mittlerer Temperatur flüssig ist. Das spez. Gew. ist 1,060 bei 41° C. Der Geruch ist eigenartig und durchdringend, kreosotähnlich, der Geschmack brennend. Das unverdünnte Phenol wirkt ätzend wie Eisessig und innerlich angewendet als Gift. Durch Verdünnung mit Wasser, Weingeist etc. mindert sich die ätzende Wirkung. — Es reagiert weder sauer noch alkalisch, ist löslich in 20 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur (Karbollwasser), wasserfrei löslich in 20 Teilen Benzol, mischbar in allen Verhältnissen mit Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (nicht mit Petroleumäther), Eisessig, Glycerin (auch wasserhaltigem). Es ist auch leicht löslich in fetten Ölen und einigen ätherischen Ölen (Nelkenöl, Kassiaöl), ferner in Kali- und Natronlauge, und geht mit den Alkalien alkalisch reagierende, krystallisierbare, in Wasser, Weingeist und Äther lösliche Verbindungen ein. — Alkalikarbonat wird vom Phenol nicht zersetzt. — Es koaguliert Eiweiss und bildet mit Leim eine klebrige, in Wasser unlösliche Masse.

Reaktionen des Phenols: a) Stark verdünnte Ferrichloridlösung mit einem 2—3 fachen Volum wässriger Phenollösung geschüttelt giebt eine schön blaue, klare Mischung, welche längere Zeit ihre Farbe bewahrt (Unterschied von der Morphinreaktion), von Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren entfärbt wird, und beim Aufkochen die blaue Farbe schnell verliert, trübe und kaffeebraun wird (Unterschied von der Gerbsäure). Bei Gegenwart vieler organischer Stoffe tritt die blaue Farbenreaktion bisweilen nicht ein. Man führt die Reaktion am besten so aus, dass man zu einer Mischung von 20 Teilen des Phenols mit 10 Teilen Weingeist 1 Teil Ferrichloridlösung setzt, wobei eine schmutzig-

*) Phenol kommt als solches nicht im Harn vor, derselbe enthält aber eine Substanz, welche im Weingeist löslich ist und weder durch Bleiacetat noch durch Ammoniak gefällt wird, aber durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren zerfällt und Phenol giebt.

grüne Mischung entsteht, die beim Verdünnen mit Wasser, selbst bis zu 1000 Teilen, noch eine schön violette, ziemlich beständige Färbung annimmt. — b) Die blaue Mischung, aus verdünnter Ferrichloridlösung und Phenolwasser mit Benzin oder Chloroform kräftig geschüttelt und zum Absetzen beiseite gestellt, behält ihre blaue Farbe, die Benzin- oder Chloroformschicht ist aber gelb gefärbt. — c) Die mit Weingeist stark verdünnte Ferrichloridlösung färbt sich mit Phenolwasser blan und wird beim Kochen braun, bleibt aber klar. — d) 1 Volum 25 proz. Salpetersäure mit einem doppelten oder dreifachen Volum Phenolwasser gekocht färbt sich braunrot, wird dunkel und undurchsichtig unter Bildung von Pikrinsäure. Versetzt man die gekochte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit einem gleichen Volum Benzin und schüttelt heftig um, so sondert sich die gelbgefärbte pikrinsäurehaltige Benzinschicht auf der ziegelroten wässrigen Flüssigkeit ab. In beiden oder zwischen beiden Flüssigkeitsschichten schwimmen braunschwarze Partikel oder solche Abscheidungen. — e) Chlorgas (aus Kaliumchlorat und Salzsäure) in das Phenolwasser geleitet bewirkt starke gelbe Trübung, und es scheiden sich Chlorphenole in schweren gefärbten Tropfen ab. Noch charakteristischer ist die, auch zum quantitativen Nachweis benützte, Reaktion des Phenols gegen freies Brom in wässriger Lösung. Es bildet sich nämlich noch in den weitgehendsten Verdünnungen (1 : 50 000) ein flockiger weisser Niederschlag von Tribromphenol, der sämtliches in der Flüssigkeit enthaltene Phenol enthält, sofern das vorhandene Brom ausreicht. Vergl. unter „Bestimmung des Phenols“. — f) Silber- und Quecksilbersalzlösungen werden beim Kochen mit Phenolwasser nicht oder kaum reduziert; Silberlösung wird nur sehr schwierig reduziert. Unreines Phenol reduziert jedoch leicht. — g) Kalische Kupferlösung wird nicht reduziert (unreines Phenol wirkt reduzierend). — h) Kaliumpermanganat wird in saurer und alkalischer Lösung sofort reduziert (unter Hyperoxydabscheidung). — i) Mit konzentrierter Schwefelsäure lässt sich reines Phenol ohne Färbung mischen und unter Beihilfe von Wärme entsteht Sulfophenol oder Phenylschwefelsäure, welche mit Basen leichtlösliche, gut krystallisierende Sulfophenylate giebt.

Ogleich das Phenol eine Säure im chemischen Sinne des Wortes nicht ist, so kann es doch durch Digestion mit Metallhydroxyden oder durch Fällung mehrere salzähnliche Verbindungen liefern. Von den Phenylaten oder Karbolaten sind die des Kaliums, Baryums, Bleis, dargestellt durch direkte Einwirkung der Oxyde auf Phenol; sämtliche sind löslich in Wasser, Weingeist, meist auch in Äther. Das Ammoniumsalz entsteht durch Einleiten von Ammoniakgas in Phenol; es geht, in geschlossenen Röhren bis 300° erhitzt, unter Wasserabspaltung in Anilin über.

Abscheidung des Phenols. Ist das Phenol in einer alkalischen Flüssigkeit vorhanden, so hat man diese mit verdünnter Schwefelsäure neutral zu machen; ist sie sauer, so macht man mit Natriumkarbonat alkalisch. Das Phenol wird dann der Masse durch Schütteln mit

Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff entzogen und verbleibt beim freiwilligen Verdunsten des Auszuges im Rückstande. Enthält die Phenollösung Weingeist, so macht man mit Kalihydrat alkalisch und dunstet den Weingeist ab. In manchen Fällen kann man die Abscheidung durch Destillation bewirken, wobei man das bei 100° und darüber Übergehende sammelt, um damit die Reaktion zu bewerkstelligen. Behufs Abscheidung des Phenols aus Seife digeriert man diese mit einem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur vollkommenen Zersetzung, sondert die wässrige erkaltete Lösung, schüttelt sie mit Chloroform aus, und digeriert und schüttelt mit der vom Chloroform durch ein nasses Filter gesonderten wässrigen Flüssigkeit wiederholt die Fettsubstanz, um diese dann wiederum mit Chloroform auszuschütteln. Dies wiederholt man bis zur Erschöpfung der Fettsubstanz. Aus einer Fettlösung wird das Phenol durch Schütteln mit heissem Wasser und Filtration durch ein nasses Filter ausgezogen. Aus dem Harn ist Phenol durch Destillation abzusondern und aus dem Destillat mit Chloroform auszuschütteln (hier ist Phenol gewöhnlich von Taurylsäure, einer dem Phenol ähnlichen und verwandten Substanz, begleitet).

Die Bestimmung des Phenols in wässriger Lösung geschieht am bequemsten und sichersten durch Abscheidung desselben als Phenoltribromid unter Anwendung einer wässrigen Bromlösung von genau bekanntem Gehalt. Eine solche stellt man sich bequem ex tempore her, indem man eine Mischung von je 50 *ccm* Zwanzigstel-Normalkaliumbromidlösung und Hundertstel-Kaliumbromatlösung durch 5 *ccm* konz. Schwefelsäure zersetzt. Es werden dadurch genau 0,24 *g* Brom in Freiheit gesetzt, was hinreichend ist, um 0,0469 *g* Phenol in Form von Phenoltribromid auszuscheiden. Selbstverständlich kann man die angegebenen Verhältnisse beliebig abändern, wie es gerade ein vorliegender Versuch erfordert, nur hat man in allen Fällen gleiche Volumina der volumetrischen Flüssigkeiten und auf 100 *ccm* des Gemisches von beiden 5 *g* konz. Schwefelsäure zu nehmen. Man führt den Versuch zweckmässig in der Weise aus, dass man die phenolhaltige Flüssigkeit aus einer graduierten Bürette in die das freie Brom enthaltende Mischung unter fleissem Umrühren einfließen lässt, bis die gelbe Färbung verschwunden ist, d. h. genauer, bis ein herausgenommener Tropfen der durch Absitzen geklärten Flüssigkeit in Zinkjodidstärkelösung keine Bläuung mehr hervorbringt. Hatte man, wie dies oben angegeben ist, je 50 *ccm* der Bromid- und Bromatlösung genommen, so sind in dem zur völligen Bindung des freien Broms verbrauchten Volumen der Untersuchungsflüssigkeit 0,0469 *g* Phenol enthalten.

Vergiftung mit Phenol. Vergiftungen mit tödlichem Ausgange durch Einführung in den Magen oder durch äusserliche Anwendung auf die Haut und in Wunden sind mehrere bekannt geworden. 5–15 *g* Phenol sind Vergiftungsdosen; im verdünnten Zustande werden etwas grössere

Dosen vertragen. Drei krätzkranke Frauenzimmer, berichtet E. J. Machin (Wiggers „Jahresbericht“, 1868), waren durch Versehen mit Phenol (insgesamt 60 g) eingerieben. Sie klagten sofort über beissenden Schmerz und Kopfweh und es folgten als Symptome der Vergiftung Bewusstlosigkeit, Kräfteverlust, krampfhaftes Respiration, spärliches Erbrechen, Phenolgeruch der expirierten Luft, Lungenhyperämie etc. Zwei der Frauenzimmer starben. Sutton (a. d. O.) teilt eine Intoxication eines 43 jährigen Frauenzimmers mit, welches statt einer Dosis Opium 60 g Phenol genommen hatte. Sutton fand die Patientin 5 Minuten nach der Vergiftung ohne Besinnung, mit schweissbedecktem Gesicht, zusammengezogener Pupille, schwachem intermittierendem Pulse von 100 Schlägen, stertorösem, nach Phenol riechendem Athem und schwacher Lividität der Lippen und Fingerspitzen. Anderthalb Stunden nach der Vergiftung trat starke Schwellung des Körpers und darauf der Tod ein. Der Leichenbefund ergab Entfärbung und Runzelung der Mundwinkelhaut, weisse Flächen der Mundhöhle, Trockenheit und Einkerbung der Zunge, Trockenheit, Schrumpfung und braune Färbung der Schleimhaut der Speiseröhre, Schlawheit des Herzens und Leere der Herzkammern. Die Schleimhaut des Magens war leicht abziehbar und auf der Oberfläche der Magenfalten befanden sich verschiedene, eigentümliche, trockne, weisse Flecke, und das Innere des Magens schien schwach entzündet.

Der Phenolharn ist charakteristisch dunkelbraun bis schwarz gefärbt und giebt im frischen Zustande keine Phenolreaktionen. Äusserst bezeichnend für eine Karbolintoxikation ist die Thatsache, dass in dem Karbolharn die Sulfate in dem Masse verschwinden, als die Intoxikation fortschreitet. Wahrscheinlich geht nur dann unverändertes Phenol in den Harn über, wenn dasselbe im Körper nicht hinreichend Sulfate findet; man hat deshalb auch reichliche Verabreichung von Sulfaten (Natrium- oder Magnesiumsulfat) als Gegenmittel empfohlen.

Der Nachweis des Phenols bietet keine Schwierigkeit, da es leicht durch Wasser ausgezogen und durch Ausschütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gesammelt werden kann. Sehr kleine Mengen Phenol können durch den Genuss von Fleisch aus der sogenannten Schnellräucherung, durch den Gebrauch einiger Mundwässer, welche Phenol enthalten, und auch als Medikament in den Magen eingeführt sein. Eine Vergiftung mit Phenol ist also nur konstatiert, wenn sich wägbare Mengen auffinden lassen. Gegengift ist Zuckerkalk (*Calcaria saccharata*), von Th. Husemann empfohlen; ausserdem, wie schon oben bemerkt, reichliche Mengen von Sulfaten, die die Ausföhrung in unschädlicher Form beschleunigen.

Phenol oder Karbolsäure des Handels. Es kommt von verschiedener Beschaffenheit und Reinheit in den Handel. Die Pharm. Germ. II hat eine rohe Karbolsäure, *Acidum carbolicum crudum*, und unter der Bezeichnung *Acidum carbolicum* ein völlig reines krystallisiertes Phenol. Aus letzterem lässt sich durch Zusatz von 10 Proz.

Wasser eine konz. Lösung herstellen, die unter dem Namen *Acidum carbolicum liquesfactum* vorkommt. Die rohe Karbolsäure findet sich im Handel bald als mehr teerartige schwarze Flüssigkeit, mit sehr wechselndem Gehalt an Phenol, bald als eine von Teerbestandteilen ziemlich befreite und hellergefärbte Ware, deren Phenolgehalt auf 90 und mehr Prozent steigen kann. Eine solche ist die von der Pharm. Germ. II aufgenommene. Zur Bestimmung des Phenolgehaltes in der rohen Karbolsäure hat die Pharm. ein sehr gutes und bequem auszuführendes Verfahren angegeben. Es sollen nach demselben 90 Volumen einer Mischung von gleichen Gewichten offizineller Natronlauge (von 1,16 spez. Gew.) mit 10 Volumen der zu prüfenden Karbolsäure in einem graduierten Cylinder kräftig durchgeschüttelt und zum Absetzen stehen gelassen werden, wobei sich höchstens 1 Volumen (also 10 Volum-Proz. von der angewandten Karbolsäure) einer flüssigen oder halbflüssigen Masse auf der alkalischen Flüssigkeit absondern soll. Die von dieser Absonderung befreite alkalische Flüssigkeit soll, wenn sie durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, ein gelbliches oder gelbbraunes Öl ausscheiden, das die Phenolreaktion geben und sich in 30 Teilen Wasser nahezu ganz lösen muss.

An die reine Karbolsäure stellt die Pharmakopoe die Anforderung, dass sie die oben beschriebenen Eigenschaften des reinen krystallisierten Phenols besitzen solle. Sie begnügt sich mit der Angabe der Identitätsprüfung mittelst Ferrichlorid und Bromwasser und hat keine weiteren Prüfungen vorgeschrieben zur Erkennung von Verunreinigungen. Letztere werden auch heutzutage selten mehr angetroffen, da das Phenol in einem hohen Grade von Reinheit im Handel geliefert wird; auch würden sich dieselben sehr leicht durch Verschiebung des Schmelz- und Siedepunktes, sowie durch abweichende Löslichkeitsverhältnisse erkennen lassen. Für die aus dieser Säure hergestellte verflüssigte reine Karbolsäure hat die Pharmakopoe das volumetrische Bestimmungsverfahren mittelst Brom aufgenommen. 1 g der verflüssigten Säure wird zu 1 l in destilliertem Wasser gelöst und von dieser Lösung so lange zu einem Gemisch von je 50 *cem* Hundertstel-Normalkaliumbromat und Zwanzigstel-Kaliumbromid und 5 *cem* konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, bis alles Brom ausgefällt ist und es sollen hierzu höchstens zwischen 51,6 und 52,6 *cem* verbraucht werden. — Das Phenolometer ist eine 25 *cm* lange, circa 6,5 *mm* weite, kalibrierte Glasröhre, welche in einer Höhe von 10 *cm* von ihrem Boden zehn gleiche centimeterlange Teilungen hat, von welchen die beiden obersten wiederum je in zehn gleiche Teile (Millimeter) geteilt sind. Den unteren, nicht graduierten Teil füllt man mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, den graduierten Teil mit dem Phenol, schüttelt kräftig durcheinander und stellt einige Stunden beiseite. Es hat sich dann das Wasser des Phenols über der Mischung gesammelt und die Zahl der Zehntelteilung, welche die Wasserschicht einnimmt, giebt die Volum-Prozente des Wassergehaltes an. Das flüssige