

Der offizinelle Essigäther, wie er im Handel vorkommt, hat ein spezifisches Gewicht von 0,900—0,904 und enthält kleine Mengen von Weingeist und Wasser (1,25 bis 1,5 Prozent).

Die Prüfung des offizinellen Essigäthers besteht in folgenden Experimenten. Gleiche Volume Essigäther und Wasser von mittlerer Temperatur, durchschüttelt und der Ruhe überlassen, scheiden sich wieder in zwei Schichten, von welchen die untere Wasserschicht nur um $\frac{1}{10}$ ihres Volums vermehrt sein darf. Hier wird derselbe Cylinder, wie er behufs Prüfung des Äthers (S. 422) benutzt wird, angewendet. Der Essigäther darf keine freie Säure enthalten, was man daran erkennt, dass die beim Schütteln mit Wasser resultierende wässrige Schicht durch einen Zusatz von Lackmustinktur nicht sofort rot gefärbt wird. Mit einem halben Volum Schwefelkohlenstoff muss er eine klare Mischung liefern, andernfalls enthält er zu viel Wasser. Mit einem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure muss er sich klar und farblos mischen, und diese Mischung auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung eine rote Färbung annehmen, welche sich einige Augenblicke erhält.

Behufs seiner Zersetzung genügt eine mehrstündige Digestion mit überschüssiger Ätzkalilauge oder Barytwasser. In den Zersetzungsprodukten ist sowohl Weingeist wie Essigsäure, letztere an Kalium oder Baryum gebunden, leicht qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Die Wirkung des Essigäthers gleicht der des Weingeistes und Äthers, jedoch sind infolge eines übermässigen Genusses oder des Einatmens des Essigätherdampfes keine Fälle mit tödlichem Ausgange bekannt geworden.

Die Abscheidung des Essigäthers aus Gemischen geschieht durch Destillation aus dem Wasserbade. Ist das Gemisch ein weingeistiges, so verdünnt man es zuvor mit einem doppelten Volum Wasser und destilliert aus dem Wasserbade bei einer Temperatur, welche 85° nicht überschreitet. Das Destillat verdünnt man wiederum mit einem doppelten Volum Wasser und destilliert wie vorhin bei derselben Temperatur. In Gemischen mit Benzol, Petroläther, Chloroform schüttelt man mit Wasser aus und destilliert die wässrige Lösung aus dem Wasserbade.

Chloroform, C_2HCl_3 oder $CHCl_3$ (*Chloroformium*), bildet eine klare, farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeit von angenehm süßlich-ätherischem Geruch und brennendem, süßlichem Geschmack. Es ist nicht entzündlich, damit getränkter Baumwollendocht oder Papier brennt jedoch, angezündet, mit grün gesäumter Flamme und Ausstossung von Chlorwasserstoffdampf. Im Wasser ist es nur spurweise löslich, dagegen in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Ölen, aber nicht mischbar mit konzentrierter Schwefelsäure. Das offizinelle Chloroform, welches ca. 0,4 Proz. Weingeist enthält, hat ein spezifisches Gewicht von 1,485—1,489 bei

15° C*) und siedet bei 60—61°. Durch weingeistige Ätzkalilösung unter Einwirkung gelinder Wärme wird das Chloroform zersetzt und es resultieren Kaliumchlorid und Kaliumformiat; es sind jedoch auch wässrige Ätzkalilösungen nicht ohne zersetzende Einwirkung. Weingeistige Ammoniakflüssigkeit zersetzt es unter Bildung von Ammoniumchlorid und -cyanid. Natriummetall ist auf weingeistfreies Chloroform ohne Einwirkung. Der Chloroformdampf zerfällt in der Glühhitze in Kohle, Chlor und Chlorwasserstoff. Chloroform unterliegt, wenn es von Weingeist frei ist, bei längerer Aufbewahrung — besonders bei Einwirkung des Sonnenlichtes — einer Zersetzung, welche sich durch einen erstickenden, scharfen Geruch kundgibt. Ein solches in der Zersetzung begriffenes Chloroform ist, als Anaestheticum angewendet, überaus gefährlich. Es ist also eine geringe Verunreinigung des Chloroforms mit Weingeist kein Fehler, ja Dr. Squibb in Newyork fand, dass ein 2 Prozent Weingeist enthaltendes Chloroform nie schlimme Zufälle bei Anaesthesieen verursacht hat. Wenn diese Beobachtung auch teilweise ihre Widerlegung gefunden hat, so ist es wenigstens sicher, dass ein geringer Weingeistgehalt die Brauchbarkeit des Chloroforms als Anaestheticum nicht beeinträchtigt.

Die genügende Reinheit des officinellen Chloroforms ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht, welches 1,496 bei 15° nicht überschreiten darf, dann aus der Indifferenz des mit dem Chloroform geschüttelten Wassers gegen Lackmuspapier und Silbernitratlösung, aus der Farblosigkeit oder höchstens einer nur schwachen Bräunung der mit dem Chloroform durchschüttelten Schwefelsäure und endlich aus dem normalen Geruch und Geschmack. Vollkommen reines Chloroform verursacht beim Durschschütteln mit konz. Schwefelsäure keine Färbung dieser letzteren.

Das Resultat dieser zur Erkennung anderer Halogenverbindungen, — vorzugsweise der sich von den höheren Alkoholen ableitenden — dienenden Schwefelsäurereaktion erheischt bei ihrer Ausführung eine gewisse Vorsicht. Die deutsche Pharmakopöe lässt sie mit 20 g Chloroform ausführen und diese in einem 3 cm weiten Glasstöpselglase, das zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure ausgespült worden ist, mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln stehen und verlangt, dass sich die letztere innerhalb einer Stunde nicht färben darf.

Auf einen etwaigen Gehalt an freiem Chlor prüft man, indem man

*) Nach E. Pilz beträgt das spezifische Gewicht des Chloroforms

bei $\frac{1}{4}$ Proz. Alkohol bei 15,2° C =	1,4974
„ $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ =	1,4936
„ 1 „ „ „ „ =	1,4851
„ 2 „ „ „ „ =	1,4702

der Siedepunkt des Chloroforms liegt

bei $\frac{1}{4}$ Proz. Alkohol zwischen	61,3	und	61,9° C
„ $\frac{1}{2}$ „ „ „	61,07	„	61,8 „
„ 1 „ „ „	60,27	„	61,6 „
„ 2 „ „ „	59,0	„	61,2 „

das Chloroform tropfenweise durch eine mindestens 3 cm hohe Schicht einer jodsäurefreien Kaliumjodidlösung fallen lässt.

Bestimmung und Nachweis des Chloroforms. Eine Reaktion auf Chloroform ist von A. W. Hoffmann angegeben, welche diese Substanz noch erkennen lässt, wenn sie mit 5—6000 Teilen Weingeist verdünnt ist. Die Reaktion beruht auf dem Verhalten des Chloroforms zu den Monaminen bei Gegenwart von Weingeist und Alkalihydrat. Es entsteht Isonitril, welches sich durch seinen Geruch charakterisiert. Man soll den Versuch in der Weise anstellen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin (jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, soll denselben Dienst leisten) mit weingeistiger Natron- oder Kalilauge eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaktion und Entwicklung des charakteristisch riechenden, Zunge und Nase scharf reizenden Isonitrils. Bromo- und Jodoform verhalten sich bei der Hoffmannschen Isonitrilprobe wie Chloroform. Auch Chlorallösung, in Anilin mit weingeistiger Kalihydratlösung eingetragen, entwickelt mit grosser Heftigkeit Isonitrildampf. Das als Anaestheticum gebrauchte Äthylenchlorid oder Elaylchlorid giebt diese Reaktion nicht.

In allen Fällen ist das Chloroform, wenn es sich in weingeistigen oder anderen Mischungen befindet, durch Destillation aus dem Wasserbade zu sammeln. Ist die Mischung eine weingeistige, so destilliert man sie über wasserfreies Chlorcalcium aus dem Wasserbade. Enthält die Mischung ätherische Öle, so ist eine zweite Rektifikation über tierischer Kohle notwendig. Behufs Trennung von Äther, welcher gegenwärtig ist, schüttelt man das Destillat mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure, setzt 1—2 Tage beiseite, hebt die obere Chloroformschicht ab und rektifiziert sie nach Zusatz von etwas Wasser aus dem Wasserbade.

Die qualitative Erkennung des Chloroforms kann in verschiedener Weise geschehen. In erster Linie durch die von Hofmann angegebene und vorhin erwähnte Reaktion. Dann auf folgende Weise: Von dem Destillat giebt man mehrere Tropfen, mit ebensoviel Weingeist vermischt, zu verdünnter Schwefelsäure, nebst einigen kleinen Stückchen reinen Zinks, schüttelt sanft und überlässt das Ganze einige Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit wird, war Chloroform gegenwärtig, die Flüssigkeit nach Zusatz verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat Silberchlorid ausgeben. Dieselbe Reaktion wird auch erfolgen, wenn andere Chlorsubstitute gegenwärtig sind.

Eine andere Methode besteht darin, dass man das Destillat in Dampf verwandelt, diesen Dampf durch ein enges glühendes Glas- oder Porzellanrohr streichen und in eine Silbernitratlösung eintreten lässt. Die Silberlösung befindet sich in einem Kugelapparat. Man kann die aus dem glühenden Rohre austretenden Zersetzungsprodukte über ein feuchtes Gemenge von Stärkemehl und Kaliumjodid leiten, wo sie eine Bläuung des Gemisches verursachen.

Bei der Digestion mit weingeistiger Ätzkalilösung, welche von Kaliumchlorid völlig frei ist, giebt Chloroform Kaliumchlorid und -formiat, deren quantitative Bestimmung keine Schwierigkeit macht.

Letale Vergiftung durch Chloroform und Chloroformdampf. Chloroform ist an und für sich kein Gift, dennoch sind mehrere Todesfälle infolge Verschluckens von 5—50 g Chloroform vorgekommen. Der Leichenbefund ergiebt im allgemeinen Hyperämie im Hirn, den Hirnhäuten und den Lungen, schwarzes Blut im rechten Ventrikel, starke Rötung der Schleimhaut des Magens und Duodenums. Gross ist die Zahl der Todesfälle infolge der Anwendung des Chloroforms als Anaestheticum und unter diesen Todesfällen figurieren viele Selbstmorde. Ein Teil dieser Fälle mag auf Rechnung von Chloroform zu setzen sein, welches sich im beginnenden Zersetzungsstadium befand. Die Sektionsbefunde nach letal endenden Chloroformnarkosen infolge Inhalation der Chloroformdämpfe stimmen wenig überein, jedoch findet man die Venen und das rechte Herz gewöhnlich mit einem tintenartig-dunklen, meist dünnflüssigen, seltener dicken Blute gefüllt und die Lungen blaurot und blutreich, ebenso Leber und Nieren blutreich, das Herz welk und schlaff, die beiden Herzhöhlen oder nur eine derselben blutleer. Nothnagel beobachtete im Harn stets Gallenfarbstoffe und mehr oder weniger ausgeprägte Fettentartung der Leber und des Herzmuskels. Totenstarre tritt frühzeitig und intensiv auf. Unter 46 Fällen konnte Senator nur 4mal den Geruch nach Chloroform konstatieren.

Zum Nachweis des Chloroforms werden die betreffenden Leichenteile (nach Abstumpfung der etwa gegenwärtigen Säure mit Magnesia) in eine Retorte gegeben, welche mit einer gut kühl gehaltenen Vorlage verbunden ist, und aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Da die Chloroformmenge, welche hier gesammelt werden kann, meist eine sehr geringe ist, und die Chloroformtröpfchen sich im Retortenhalse und in der Vorlage an die Wandung anzuhängen pflegen, ohne zusammenzufließen, so ist es ratsam, der Destillationsmasse eine kleine Menge Weingeist beizumischen, das Destillat aber dann über Calciumchlorid in einem kleinen Apparate zu rektifizieren, wofern eine Isolierung des Chloroforms notwendig sein sollte. Mit dem Destillat lassen sich die oben erwähnten Reaktionen vornehmen. Viele Chemiker leiten den aus der Destillationsmasse in der Wasserbadwärme entwickelten Dampf oder den in einem bei circa 50° durch die Destillationsmasse getriebenen Luftstromen vorhandenen Chloroformdampf direkt durch ein glühendes (schräg aufwärtssteigendes) Glas- oder Porzellanrohr, welches in ein Gefäss mündet, das mit einem mit Stärke und Kaliumjodid durchtränkten Papierstreifen versehen und ausserdem mit einem Gefäss mit Silberlösung verbunden ist. Damit die salzsäurehaltige Luft durch die Silberlösung treten muss, ist das Gefäss der letzteren mit einem Aspirator verbunden. In diesem letzteren Falle ist die Retorte notwendig mit einem Luftrohr zu versehen, welches unter der Oberfläche der Destillationsmasse aus-

mündet. Ehe der Luftstrom (oder Kohlensäurestrom) in Thätigkeit gesetzt wird, ist zuvor die Glas- oder Porzellanröhre glühend zu halten. Besteht die Destillationsmasse in Blut, so ist sie mit etwas Glycerin und Wasser zu mischen, um ein Gelatinieren beim Erwärmen einigermassen zu verhüten. Ist die Frage gestellt, ob die Vergiftung durch Chloroform oder Chloralhydrat geschehen, so darf anfangs das Blut beim Hindurchleiten des Luft- oder Kohlensäurestromes nicht erwärmt werden, denn beim Erwärmen wird durch die alkalische Beschaffenheit des Blutes Chloralhydrat in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Vergleiche auch unter „Chloralhydrat.“

Jodoform, C_2HJ_3 oder CHJ_3 (*Jodoformium Formyltrijodid*), ist zwar schon lange bekannt, wurde aber erst seit einigen Jahren wieder aus der Vergessenheit hervorgeholt und zur arzneilichen Verwendung herangezogen, wozu es sich seines hohen Jodgehaltes (90 Proz.) wegen auch ganz besonders eignet; es ist gewissermassen Jod in milderer Form.

Es kommt im Handel entweder in glänzenden, sechsseitigen, sich fettig anführenden Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe und durchdringend eigenartigem Geruche, oder in Form eines etwas heller gefärbten Pulvers von denselben Eigenschaften vor. Bei etwa 120° schmilzt das Jodoform und es lässt sich dasselbe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Im Wasser ist es nahezu unlöslich, dagegen löslich in 50 Teilen kaltem und 10 Teilen kochendem Weingeist von 90 Proz., sowie in 5,2 Teilen Äther. Seine Reinheit ergibt sich aus der völligen Flüchtigkeit, sowie dadurch, dass damit geschütteltes Wasser sich gegen Silbernitrat und Baryumnitrat indifferent verhalten muss. Auch der Nachweis der genannten Löslichkeitsverhältnisse in Äther und Alkohol bietet ein wichtiges Kriterium für die Reinheit des Jodoformes.

Es gehört zu den stark wirkenden Körpern, die dafür normierte Maximaldosis beträgt als Einzelgabe 0,2 g und *pro die* 1,0 g.

Chloralhydrat, $C_4HCl_3O_2,HO$ oder $C_2HCl_3O+H_2O$ (*Chloralum hydratum*), wie es im Handel vorkommt, bildet trockene, neutrale, farblose, durchsichtige, rhomboidale Krystalle oder circa 0,5 cm dicke, weisse, krystallinische Platten von aromatischem, etwas stechendem Geruch und bitterem, unangenehmem, etwas ätzendem Geschmack. Es ist leichtlöslich in Wasser, Weingeist, Äther; schwieriger in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und fetten Ölen löslich. In kaltem Chloroform ist es unlöslich. (Unterschied von Chloralalkoholat.) Bei einer Temperatur von circa 60° schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche erkaltend bei circa 30° Krystalle absetzt, endlich zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Beim Vermischen mit Kampfer bildet es mit diesem eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Verbindung. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig. Mit den Wasserdämpfen verdampft es. Durch wässrige Ätzkalilösung wird Chloral-