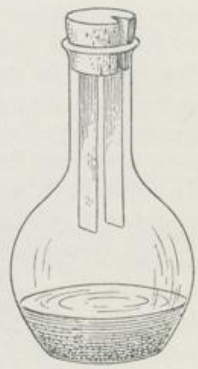
I.

Die Untersuchung auf Phosphor und andere Giftstoffe, die aus sauerer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

(Vergleiche die **tabellarische Uebersicht von I,** Seite 51.)

Scherer'sche **Vorprobe auf Phosphor.** Vor der Destillation der Untersuchungsobjekte führt man die folgende, von Scherer aufgefundene Vorprobe auf Phosphor aus. Dieselbe beruht auf der Wirkung des feuchten Phosphordampfes auf Silbernitrat, wobei schwarzes Phosphorsilber, Ag_3P, neben metallischem Silber und Phosphorsäure, unter Umständen auch neben phosphoriger Säure, entsteht. Man bringt eine Probe des möglichst zerkleinerten Untersuchungsobjektes in ein Kölbchen, in dessen Mündung mit Hilfe eines nur lose aufsitzenden Stopfens zwei Streifen Filtrierpapier, von welchen der eine mit Silbernitratlösung, der andere mit Bleiacetatlösung[1]) befeuchtet ist, so befestigt sind, dass sie in den Kolbenhals frei hineinhängen (Fig. 1). Nun erwärmt man das Kölbchen auf dem Wasserbade auf etwa 40—50°; erfolgt jetzt eine Schwärzung des Silbernitratpapiers, nicht aber des Bleipapiers, so kann Phosphor vorhanden sein. Werden aber beide Papierstreifen geschwärzt, so ist sicher Schwefelwasserstoff nachgewiesen; selbstverständlich kann in diesem Falle neben Schwefelwasserstoff auch Phosphor vorhanden sein. — Auch bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff braucht die Schwärzung des Silbernitratpapiers nicht unbedingt von Phosphordampf herrühren; sie kann auch durch irgendwelche reduzierend wirkende, flüchtige organische Substanzen, wie Formaldehyd oder Ameisensäure, hervorgerufen sein.

Fig. 1.



[1]) Statt der Bleiacetatlösung wendet man zur Herstellung von »Bleipapier« auch vielfach die empfindlichere alkalische Bleilösung an, die man durch Versetzen einer Bleisalzlösung mit überschüssiger Natronlauge erhält: Bildung von $PC(OH)(ONa)$ und $Pb(ONa)_2$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0019-3

Die Scherer'sche Probe ist also mehr eine recht empfindliche Vorprobe auf Abwesenheit als auf Anwesenheit von freiem, giftigem Phosphor; sie hat den Wert einer ausgezeichneten Orientierungsprobe, denn bleibt das Silbernitratpapier völlig unverändert, so ist das Vorhandensein von freiem Phosphor von vornherein so gut wie ausgeschlossen.

Destillation. Ein Teil der ursprünglichen, zur Untersuchung vorliegenden, gut durchmischten und vorher hinreichend zerkleinerten Substanz wird in einen geräumigen Glaskolben mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt; dann wird tropfenweise soviel wässerige Weinsäurelösung hinzugefügt, dass die ganze Mischung nach dem Umschütteln sauer reagiert. Bei Uebungsbeispielen[1]) werden hierzu in den allermeisten Fällen nicht mehr als 20 bis 30 Tropfen einer etwa 10 %igen Weinsäurelösung notwendig sein.

Liegen Leichenteile, wie Teile vom Magen oder Darm samt deren Inhalt, oder Organe, wie Leber, Milz, Niere, zur chemischen Untersuchung auf flüchtige Giftstoffe vor, so ist meist ein erheblicherer Zusatz von Wasser vor der Destillation nicht nötig, da dieselben schon an und für sich verhältnismässig viel wässerige Flüssigkeit enthalten. In einem solchen Falle werden die betreffenden Leichenteile in der oben angegebenen Weise oder in einer vorher gründlich gereinigten Fleischhackmaschine so gut als möglich zerkleinert, mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dann mit wässeriger Weinsäurelösung oder verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen.

Falls nach dem positiven Ausfall der Schererschen Vorprobe Phosphor in dem in Frage kommenden Untersuchungsmaterial vorhanden sein kann, wird die Destillation im Mitscherlichschen Apparate (Fig. 2) ausgeführt. Hat aber die Scherersche Vorprobe zu einem negativen Ergebnisse geführt, hat sich also das Silbernitratpapier nicht verfärbt, so destilliert man in der sonst üblichen Weise mit schief liegendem Liebigschem Kühler (Fig. 7).

Das erhaltene Destillat kann die folgenden Stoffe enthalten:

Phosphor	Nitrobenzol
Blausäure	Anilin
Karbolsäure	Alkohol
Chloroform	Aceton
Chloralhydrat	Schwefelkohlenstoff
Jodoform	Benzaldehyd

Bittermandelwasser.

[1]) Zu Uebungsbeispielen eignen sich als Mischungsmaterial zerstossener Hundekuchen, gemahlene Semmel, Mehl, Fleisch, zerkleinerte Organe, wie Leber, Niere, Milz, ferner Wurstmasse, Bier, Wein oder Milch, die mit kleinen Mengen (0,03 bis 0,05 bis 0,1 g) der zu ermittelnden Giftstoffe versetzt werden. — Auch Mischungen von wichtigeren Arzneistoffen (Morphin, Codeïn, Chinin, Acetanilid, Phenacetin, Antipyrin, Caffeïn, Santonin, Sulfonal, Veronal, Calomel, Brechweinstein, Mag. Bismuthi etc.) mit Zucker- oder Milchzuckerpulver sind für Anfänger, besonders Pharmazeuten, recht geeignete Untersuchungsobjekte.

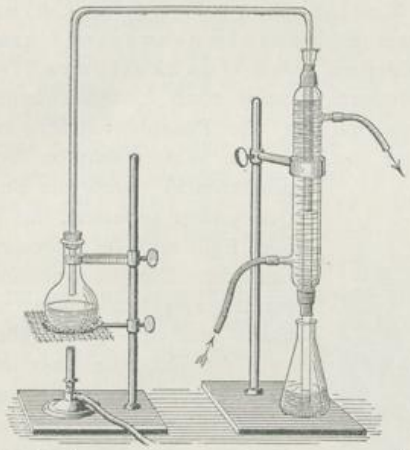
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0020-4
DFG

Nachweis von Phosphor nach dem Verfahren von Mitscherlich.

Dieses Verfahren beruht auf der Flüchtigkeit des gelben Phosphors mit Wasserdämpfen und auf der Eigenschaft der phosphorhaltigen Wasserdämpfe in Berührung mit Luft in höchst charakteristischer Weise zu leuchten. Dieses Phosphorleuchten kann selbstverständlich nur in einem völlig verdunkelten Raume gut wahrgenommen werden. **Phosphor.**

Ausführung. In der Oeffnung des Destilliergefässes befestigt man mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens ein zweimal knieförmig gebogenes, ziemlich langes und nicht zu enges Glasrohr, das an seinem andern Ende mit einem senkrecht stehenden Liebigschen Kühler in Verbindung steht. (Vergl. Fig. 2.)

Fig. 2.



Mitscherlichscher Apparat zum Nachweise des Phosphors.

Das Destillationsgefäss soll höchstens zu ein Drittel seines Inhaltes mit Flüssigkeit gefüllt sein, weil sehr viele, zumal Eiweiss, Albumosen und Stärkemehl enthaltende Substanzen beim Destillieren in wässeriger Lösung stark schäumen und dadurch ein Uebersteigen der destillierenden Masse in die Vorlage veranlassen können. Als Vorlage dient ein Kölbchen, das nur wenig Wasser (3 bis 5 ccm) enthält; in dieses wird das Kühlrohr gerade eintaucht. Auf diese Weise vermeidet man jeden Verlust an den sehr leicht flüchtigen Giftstoffen Blausäure und Chloroform. Der Glaskolben wird auf einem dünnmaschigen Drahtnetze oder einer Asbestplatte unter ganz allmählichem Steigern der Temperatur bis zum Sieden seines Inhaltes erhitzt; ein zu rasches und zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst die organische Substanz am Boden des Destillationsgefässes leicht anbrennen oder verkohlen könnte. — Sobald die Flüssigkeit zum Sieden kommt, verdunkelt man das Zimmer und beobachtet, ob in der gebogenen Glasröhre oder in dem Kühlrohr des Mitscherlichschen Apparates ein Phosphorleuchten auftritt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0021-9 DFG

Ist dasselbe deutlich wahrzunehmen, so ist bestimmt giftiger, gelber Phosphor im Untersuchungsobjekte vorhanden. Das Leuchten während der Destillation mit Wasserdämpfen ist für die giftige Modifikation des Phosphors äusserst charakteristisch und auch oftmals das einzig sichere, unanfechtbare Erkennungsmittel von Phosphor!

Zeigt sich die Phosphorenzerscheinung, die nichts anderes als ein Oxydationsvorgang ist und auf der Bildung von phosphoriger Säure aus dem Phosphordampf beruht, bei der Destillation nicht sofort, so unterbreche man die Destillation nicht allzufrühe, da verschiedene Substanzen, wie Alkohol, Aether, Terpentinöl und viele andere ätherische Oele das Phosphorleuchten entweder vollständig verhindern oder wenigstens stark beeinträchtigen können. Auch bei Anwesenheit von viel Karbolsäure, Kreosot, Chloroform, Chloralhydrat, sowie Schwefelwasserstoff kann das Phosphorleuchten völlig ausbleiben. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilberverbindungen können nach Untersuchungen von K. Polstorff und J. Mensching[1]) das Phosphorleuchten verhindern. Höchst wahrscheinlich wird das von den Wasserdämpfen fortgeführte Quecksilberchlorid durch die Phosphordämpfe zu Quecksilber reduziert, das sich in einem solchen Falle auch im aufgesammelten Destillate vorfindet. Für die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den Dämpfen des Phosphors und des Quecksilberchlorids spricht auch die Tatsache, dass im Destillate neben metallischem Quecksilber auch Phosphorsäure nachweisbar ist. Sind derartige Stoffe, welche auf die Phosphoreszenzerscheinungen einen störenden Einfluss ausüben können, zugegen, so tritt in manchen Fällen, aber nicht immer, noch nachträglich das Phosphorleuchten ein. In allen Fällen, verdampfe man, auch wenn ein Phosphorleuchten nicht aufgetreten ist, einen Teil des aufgesammelten Destillats, das bei Anwesenheit von Phosphor stark nach diesem riecht, und das neben phosphoriger Säure auch Phosphorkügelchen enthalten kann, mit viel gesättigtem Chlorwasser oder mit wenig rauchender Salpetersäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade. Die Lösung des in 2 bis 3 ccm Wasser aufgelösten Verdampfungsrückstands teilt man in zwei Teile und prüft den einen Teil mit Ammoniummolybdatlösung, den andern Teil mit Magnesiamischung[2]) auf Phosphorsäure. Der in letzterem Falle

Fig. 3.

$[PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O]$, aus einer Verdünnung 1 : 10000.

---

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 19, 1763 (1886).

[2]) Magnesiamischung, auch Magnesiamixtur genannt, ist eine Mischung der wässerigen Lösungen von einem löslichen Magnesiumsalz, von Am-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0022-5
DFG

sich bildende Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat, $PO_4Mg(NH_4).6H_2O$, ist krystallinisch oder besteht aus schön ausgebildeten Prismen. (Vergl. Fig. 3.) Sind nur Spuren von Phosphorsäure vorhanden, so bildet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen.

Bemerkungen. Alle die Stoffe, welche den Nachweis des freien Phosphors nach Mitscherlich mehr oder weniger stören, machen ihn nach A. Fischer[1]) meist nicht ganz unmöglich, wenn man nach der Hilger-Nattermannschen Modifikation des Mitscherlichschen Verfahrens arbeitet. (Siehe weiter unten S. 14.) Diese Modifikation besteht darin, dass man die phosphorhaltigen Wasserdämpfe in die Luft austreten, resp. Luft in den Apparat treten lässt.

Der Nachweis des Phosphors und der phosphorigen Säure nach Blondlot[2]) und Dusart[3]).

Hat man nach dem Mitscherlichschen Verfahren Phosphor nicht nachweisen können, so wird es in manchen Fällen geboten sein, auf das erste Oxydationsprodukt des Phosphors, die phosphorige Säure, zu welcher der gelbe, giftige Phosphor leicht oxydiert wird, zu untersuchen. Die geringsten Mengen von phosphoriger Säure, PO_3H_3, und unterphosphoriger Säure, PO_2H_3, sowie von gelbem Phosphor können nach dem Verfahren von Blondlot-Dusart nachgewiesen werden. Diese Methode beruht darauf, dass bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf gelben Phosphor Phosphorwasserstoff, PH_3, entsteht; auch die niederen Oxydationsstufen des Phosphors, die unterphosphorige Säure, PO_2H_3, und die phosphorige Säure, PO_3H_3[4]), werden durch naszierenden Wasserstoff, so beim Erwärmen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, zu Phosphorwasserstoff reduziert:

$$H_3PO_2 + 4\,H = PH_3 + 2\,H_2O\,;\quad H_3PO_3 + 6\,H = PH_3 + 3\,H_2O.$$

Phosphorwasserstoff sowie Phosphor enthaltender Wasserstoff verbrennen mit höchst charakteristischer grüner Flamme (Dusartsche Reaktion):

$$2\,PH_3 + 4\,O_2 = P_2O_5 + 3\,H_2O.$$

Die grüne Flammenfärbung ist besonders gut zu erkennen, wenn man in die Flamme eine kalte Porzellanschale hält. Auf diese beiden Tat-

---

moniumchlorid und von Ammoniak. Man mische gleiche Volumina Magnesiumchlorid-, Ammoniumchloridlösung und Ammonikflüssigkeit (je 10%ige Lösungen). Die Magnesiamischung muss klar und farblos sein.

[1]) Pflügers Archiv, Bd. 97, 578 (1903).

[2]) Blondlot, Journal de Pharm. et de Chim. 3 T. 40. 25.

[3]) Dusart, Comptes rend. T. 43. 1126.

[4]) Die gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, PO_4H_3, und ihre Abkömmlinge, die Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$, und die Metaphosphorsäure, PO_3H, werden durch naszierenden Wasserstoff nicht zu Phosphorwasserstoff reduziert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0023-1 DFG

sachen stützt sich der Nachweis des Phosphors nach dem Dusart-Blondotschen Verfahren.

Da es sich bei toxikologischen Untersuchungen meist um den Nachweis von Spuren von giftigem Phosphor handelt, untersucht man den aus dem Untersuchungsmaterial kommenden Wasserstoff nicht direkt auf einen Phosphorgehalt, sondern leitet ihn zunächst in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat, durch welches Phosphor und Phosphorwasserstoff als schwarzes Phosphorsilber, Ag_3P, ausgefällt werden [1]):

$$\begin{matrix} P|H_3 \\ 3Ag|NO_3 \end{matrix} = Ag_3P + 3\,NO_3H$$

Auf diese Weise lassen sich die etwa in Leichenteilen enthaltenen Spuren von giftigem Phosphor in dem Silberniederschlage konzentrieren. Aus ihm macht naszierender Wasserstoff wieder Phosphorwasserstoff frei:

$$Ag_3P + 3\,H = PH_3 + 3Ag.$$

Ein schwarzer oder grauer Niederschlag, der sich beim Einleiten des fraglichen Wasserstoffgases in die Silbernitratlösung bildet, ist selbstverständlich noch kein Beweis für die Anwesenheit von Phosphor, da auch andere Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, sowie reduzierend wirkende organische Stoffe mit verdünnter Silbernitratlösung ebenfalls schwarze Fällungen geben. Ein erhaltener schwarzer Silberniederschlag muss daher unter allen Umständen mit Hilfe der Dusartschen Reaktion auf einen Gehalt an Phosphor untersucht werden.

Der Nachweis des giftigen Phosphors nach dem Verfahren von Dusart-Blondlot zerfällt also in zwei, getrennt von einander auszuführende Operationen:

1. In die Herstellung des Phosphorsilberniederschlags.
2. In die Prüfung des fraglichen Silberniederschlags im Apparate von Dusart.

Ausführung.

1. Die Herstellung des Phosphorsilberniederschlags.

(Ueberführung des Phosphors in Phosphorsilber.)

Man bringt das möglichst zerkleinerte, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Untersuchungsobjekt oder, falls nur auf phosphorige Säure (s. weiter unten) geprüft werden soll, den wässerigen, filtrierten Auszug des Untersuchungsobjekts, oder aber das Filtrat vom Rückstande der Destillation nach dem Verfahren von Mitscherlich (s. S. 5),

---

[1]) Zu einer quantitativen Bestimmung des Phosphors eignet sich das Phosphorsilber nicht, da es durch Wasser nach den folgenden Gleichungen teilweise zersetzt wird, so dass Phosphorsäure und phosphorige Säure in Lösung gehen:

$$2\begin{matrix}(Ag_3|P) \\ 5O\end{matrix} + 3OH_2 = 6\,Ag + 2PO_4H_3. \quad — \quad 2\begin{matrix}(Ag_3|P) \\ 3O\end{matrix} + 3OH_2 = 6\,Ag + 2PO_3H_3.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0024-7
DFG

in eine geräumige Gasentwicklungsflasche, in der man aus phosphorfreiem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) Wasserstoff entwickelt. Man lässt den naszierenden Wasserstoff längere Zeit, 1 1/2 bis 2 Stunden und länger, auf das Untersuchungsobjekt einwirken und leitet den entweichenden Wasserstoff in eine neutrale Silbernitratlösung, die sich in einer Vorlage befindet. Enthält das Untersuchungsmaterial giftigen Phosphor, so entweicht ein phosphor- und phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff, der in der vorgelegten Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber erzeugt. Dieser wird dann auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und nach den weiter unten gemachten Angaben im Dusartschen Apparate untersucht.

Besteht der erhaltene Silberniederschlag aus Phosphorsilber, so enthält die von ihm abfiltrierte Lösung Phosphorsäure, bez. phosphorige Säure. (Vergl. die Anmerkung von S. 8.) Zu deren Nachweis fällt man aus der abfiltrierten Lösung erst mit Salzsäure das überschüssige Silber vollständig aus, filtriert das gefällte Chlorsilber durch ein vorher mit Säure und Wasser gut ausgewaschenes Filter, verjagt aus dem Filtrat die Salzsäure vollständig durch Abdampfen mit starker Salpetersäure auf dem Wasserbade und prüft den in wenig warmem Wasser aufgelösten Verdampfungsrückstand mit Molybdatreagens oder mit Magnesiamischung auf Phosphorsäure.

2. **Die Prüfung des fraglichen Silberniederschlags auf einen Phosphorgehalt** (Ag_3P).

a. Im Apparate von Fresenius-Neubauer[1]).

Apparatur (Fig. 4). a ist eine Wasserstoffentwicklungsflasche, in der aus reinem phosphorfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird. — Gefäss b dient als Reservoir für die Aufnahme der Flüssigkeit von a, wenn der Hahn e geschlossen wird. — Die U-röhre c enthält Bimsteinstückchen, die mit konzentrierter Kalilauge durchtränkt sind; diese soll etwa auftretenden, die Reaktion störenden Schwefelwasserstoff zurückhalten. — d ist eine aus Kaliglas gefertigte, mit Glashahn e[2]) und mit Platinspitze f versehene Gasableitungsröhre. Die Platinspitze ist absolut notwendig, weil man ohne solche keine farblose, sondern eine, durch den Natriumgehalt des Glases bedingte, gelb gefärbte Wasserstoffflamme erhält. Die Platinspitze wird an der Stelle, an der sie in das Glasrohr eingeschmolzen ist, mit darum gelegter angefeuchteter Baumwolle nass gehalten, also möglichst gut abgekühlt.

---

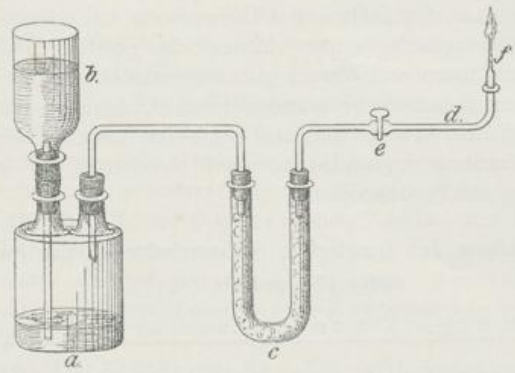
[1]) C. R. Fresenius, Qualitative chemische Analyse, XVI. Aufl., S. 521.

[2]) Fresenius-Neubauer nehmen an Stelle des Gashahns einen Schraubenquetschhahn, schalten aber zwischen der Entwicklungsfläche *a* und der U-röhre *c* mit Hilfe einer kurzen Gummischlauchverbindung noch einen gewöhnlichen Quetschhahn ein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0025-3 DFG

Ausführung. Hat bei geöffnetem Hahne die Wasserstoffentwicklung in a einige Zeit gedauert, so dass man annehmen kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, so schliesst man den Hahn e. Hierdurch steigt die gesamte Flüssigkeit aus a in den Behälter b. Nun öffnet man den Hahn e wieder und zwar nur so weit, dass das ausströmende und angezündete Wasserstoffgas mit nicht allzu grosser Flamme brennt. Ist diese Flamme, in einem verdunkelten Raume betrachtet, farblos, zeigt sich keine Spur eines grünen Kegels in der Mitte der Flamme und auch keine smaragdgrüne Färbung, wenn man die Flamme gegen eine Porzellanschale streichen lässt, so ist das Wasserstoffgas phosphorfrei! Man wiederholt den Versuch zweckmässig noch einmal. Nun spült man den mit Silbernitrat erhaltenen und auf Phosphor zu prüfenden Niederschlag, eventuell samt Filter, mit wenig Wasser in den Behälter b,

Fig. 4.



Apparat von Fresenius-Neubauer.

sorgt dafür, dass er vollständig in die Entwicklungsflasche a gelangt und stellt dann den Versuch in der angegebenen Weise wiederum an; man schliesst also den Hahn e und öffnet ihn erst dann wieder, wenn alle Flüssigkeit von a in b übergetrieben ist. Den entströmenden Wasserstoff entzündet man und untersucht die Flamme im Dunkeln wie oben angegeben ist. Hat der Silberniederschlag auch nur eine Spur Phosphorsilber enthalten, so wird jetzt ein innerer grüner Flammenkegel sowie eine smaragdgrüne Färbung zu erkennen sein, wenn man eine Porzellanschale in die Flamme hält. Man sorge durch geeignete Stellung des Glashahns e dafür, dass die Wasserstoffflamme nicht zu gross wird, so dass man sie längere Zeit beobachten kann.

b. Im Apparate von A. Hilger und H. Nattermann[1]).

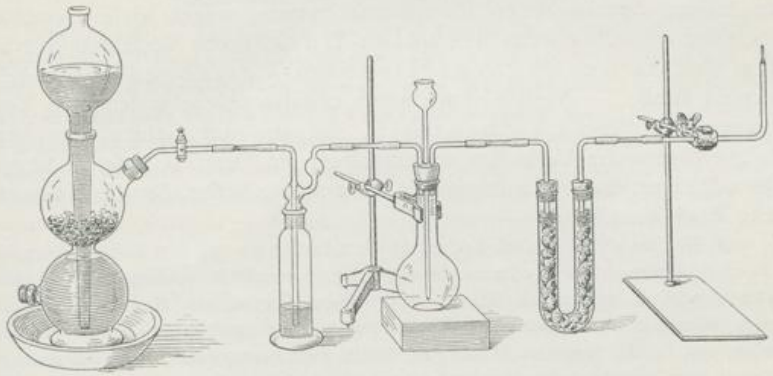
Eine Kochflasche von ca. 100 ccm Inhalt wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch zwei dieser Oeffnungen

[1]) Forschungsbericht über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc. 4, 241—258 (1897).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0026-8
DFG

gehen rechtwinklig gebogene Röhrchen, die beide unmittelbar unter dem Stopfen endigen. Durch die eine Röhre wird aus einem Kippschen Apparate kommender Wasserstoff eingeleitet, der durch die andere das Gefäss wieder verlässt. An dieses schliesst sich ein U-rohr an, welches mit konzentrierter Kalilauge getränkte Bimsteinstücken enthält, die etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff absorbieren sollen; andrerseits steht das U-rohr in Verbindung mit einem Glasrohr aus Kaliglas, das mit einer Platinspitze versehen ist[1]). Durch die dritte Oeffnung des Stopfens führt eine Trichterröhre bis auf den Boden des Gefässes. Das Filter, auf dem sich der auf Phosphor zu prüfende Silberniederschlag befindet, wird zerschnitten und in die Kochflasche gebracht. Dieses enthält einige Stückchen phosphorfreies Zink und soviel Wasser, dass der Zutritt der äusseren Luft durch das Trichterrohr abgeschnitten ist. Nun lässt man

Fig. 5.



Apparat von Hilger-Nattermann.

Wasserstoff durch den Apparat strömen, entzündet ihn mit der nötigen Vorsicht und überzeugt sich in der oben angegebenen Weise davon, ob die Flamme vollkommen farblos ist, ob sie, im Dunkeln beobachtet, ohne grünen Flammenkegel und ohne grünes Leuchten brennt[2]). Nach Hilger und Nattermann überzeugt man sich von der Brauchbarkeit des Zinks am besten in der Weise, dass man die Wasserstoffflamme im Spektralapparate untersucht. Ganz reines Zink gibt ein Wasserstoffspektrum, welches nur eine orangefarbene Linie an Stelle der gelben Natriumlinie zeigt. Die geringsten Spuren Phosphor

---

[1]) Hilger und Nattermann nehmen an Stelle der Glasröhre mit Platinspitze ein von einer Gabel getragenes Lötrohr, das ebenfalls mit einer Platinspitze versehen ist; unterhalb der letzteren wird das Lötrohr mit Watte umwickelt, die nass gehalten wird und so als Kühler wirkt.

[2]) Es ist nicht leicht, ein metallisches Zink zu beziehen, das diese Probe aushält, das also absolut phosphorfrei ist!

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0027-4

geben sich durch drei grüne Linien zu erkennen, die rechts von der Linie D liegen; zwei dieser drei Linien sind stärker gefärbt als die dritte. — Hat man sich auf diese Weise von der Reinheit des Zinks und der Schwefelsäure überzeugt, so giesst man durch das Trichterrohr einige ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) in die Kochflasche zum Zink und dem fraglichen Silberniederschlag. Ist dieser Niederschlag phosphorhaltig, so tritt, manchmal erst nach geraumer Zeit, eine Grünfärbung der Flamme auf, deren Spektrum man zweckmässig mit Hilfe eines Spektralapparates untersucht.

Für die Untersuchung auf Phosphor nach dem Verfahren von Blodlot-Dusart eignet sich auch das nach dem Mitscherlichschen Verfahren erhaltene Destillat. Erhält man mit demselben eine Grünfärbung der Wasserstoffflamme, so enthält das Untersuchungsobjekt Phosphor.

Trotz der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des zuletzt beschriebenen Phosphornachweises neigen viele Gerichtschemiker dahin, dass das Blondlot-Dusartsche Verfahren nicht als Ersatz des Mitscherlichschen Verfahrens angesehen werden könne. — Nach Selmi sollen nämlich solche faulende, in Verwesung begriffene Leichenteile, die wie das Gehirn phosphorhaltige organische Verbindungen enthalten, ein Destillat liefern können, das mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag liefert, der die Dusartsche Reaktion gibt.

Z. Halász[1]) ist freilich bei seinen Untersuchungen zu anderen Resultaten gekommen wie Selmi. Derselbe hat menschliche Gehirne, Kalbs- und Schweinsgehirne, schliesslich Gehirne und andere Organe von Kaninchen, welche durch Phosphor auf verschiedene Weise, per os und subkutan, vergiftet worden waren, erst frisch, dann von Woche zu Woche nach mehr oder weniger intensivem Faulen unter verschiedenen Umständen nach Blondlot-Dusart untersucht. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Selmi war Phosphor bei diesen Untersuchungen in den Gehirnen in keinem Falle nachweisbar. Diese Experimente von Halász widerlegen die frühere Annahme, dass während des Verlaufes der Fäulnis der normale Phosphorgehalt des Gehirnes eine derartige Umwandlung erfährt, dass er durch die Blondlot-Dusartsche Reaktion nachzuweisen wäre. Aber auch nach erfolgter Vergiftung der Kaninchen durch Phosphor konnte im Gehirn dieser Tiere Phosphor nicht nachgewiesen werden, hingegen in anderen Organen der vergifteten Tiere, wie im Magen und in den Eingeweiden, ausserdem in der Leber, der Lunge und in den Nieren, also in blutreichen Organen; überall da, wohin der Phosphor direkt gelangt oder indirekt aufgesaugt wird, konnte Phosphor in geringeren oder grösseren Mengen immer aufgefunden werden. Halász zieht aus seinen Versuchsergebnissen den Schluss, dass, falls in der Gehirnmasse bei der Fäulnis überhaupt eine phosphorhaltige Verbindung entsteht, diese dann nicht mit Wasserdämpfen destillierbar ist und die Blondlot-Dusartsche Reaktion nicht gibt. Halász ist auf Grund seiner Versuchsergebnisse zu dem Schlusse gekommen, dass das Blondlot-Dusartsche Verfahren des Phosphornachweises in gerichtlich-chemischen Fällen gerade so verlässlich ist wie das Verfahren von Mitscherlich.

[1]) Zeitschrift f. anorganische Chemie **26**, 438 (1901).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0028-0
DFG

Ausführung des Blondlot-Dusartschen Phosphornachweises in Organen nach Halász.

Die möglichst zerkleinerten Organe werden mit ausgekochtem Wasser zu einem dünnen Brei verrührt; diesen bringt man in einen Kolben mit breitem Boden, in welchem aus phosphorfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird und erwärmt alsdann den Kolben auf dem Wasserbade. Das entwickelte Gas leitet man durch eine Kugelröhre in eine grössere Pettenkofersche Röhre, welche neutrale Silbernitratlösung enthält. Gegen Ende kann man die Gasentwicklung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und von wenig Platinchlorid lebhafter werden lassen. Man lässt in dieser Weise 2 bis 2 ½ Stunden lang den naszierenden Wasserstoff auf den, auf Phosphor zu untersuchenden Organbrei einwirken. Den entstandenen, eventuell aus Phosphorsilber bestehenden Niederschlag bringt man, nachdem er mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen ist, samt Filter in den Blondlot-Dusartschen Apparat.

Nachweis der phosphorigen Säure.

Die Reduktion der phosphorigen Säure durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Phosphorwasserstoff geht ausserordentlich langsam vor sich. Selbst die Gegenwart von nur wenigen Milligrammen phosphoriger Säure erfordert nach Hilger und Nattermann eine zehn- bis vierzehntägige Einwirkung! Ferner muss berücksichtigt werden, dass das Phosphorsilber Ag_3P sehr wenig beständig ist, indem es in Berührung mit Wasser innerhalb kurzer Zeit in Silber und phosphorige Säure zerfällt, die dann durch die vorhandene Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert wird. Hat man bei einer toxikologischen Untersuchung speziell auf phosphorige Säure Rücksicht zu nehmen, so empfehlen Hilger und Nattermann, die Untersuchung des entstandenen Silberniederschlags (eventuell Ag_3P) auf Phosphorgehalt nach Dusart, sowie diejenige der abfiltrierten Lösung auf Phosphorsäure (s. oben), schon nach etwa zwei, spätestens nach drei Tagen vorzunehmen.

Nachweis von Phosphor in phosphorhaltigen Oelen.

1. Reaktion von W. Straub[1]). Die folgende einfache Methode des Nachweises von Phosphor in Phosphorölen hat W. Straub angegeben. Ueberschichtet man eine wässerige Kupfersulfatlösung mit einem phosphorhaltigen Oel, so geht der gesamte Phosphor des Oels allmählich in die erstere über. Hierbei entsteht zunächst schwarzes Kupferphosphür. Dieses wirkt nun intermediär als Sauerstoffüberträger auf den im Oel noch befindlichen Phosphor, der mit seiner Hilfe als Phosphorsäure in die wässerige Lösung übergeht. — In einem Reagensglase werden 5 ccm einer 1 %igen Kupfersulfatlösung mit 10 ccm des fraglichen Phosphoröls geschüttelt. Je nach der Menge des Phosphors entsteht sofort oder nach einigen Minuten oder längstens nach etwa 2 Stunden eine pechschwarze bis hellbraune Färbung der Emulsion. Ferner kann man in der wässerigen Lösung in

[1]) W. Straub, Münchener mediz. Wochenschr. 50, 1145, Archiv der Pharmazie, Bd. 241, 335 (1903) und Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 35, 460 (1903).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0029-8 DFG

der üblichen Weise die gebildete Phosphorsäure mit Molybdatreagens nachweisen. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaktion liegt bei 0,0025 % Phosphor.

Eine praktische Anwendung findet diese Reaktion in der Therapie der akuten Phosphorvergiftung, um durch Eingeben von Kupfersulfatlösung den etwa im Magen und Darmkanal noch befindlichen freien Phosphor von der Resorption auszuschliessen.

2. Die Mitscherlichsche Probe zum Nachweis von Phosphor gelingt auch bei Phosphorölen, selbst bei einem Gehalt von nur 0,0002 g Phosphor in 100 g Oel, aber nur dann, wenn man von Zeit zu Zeit das Destillationsrohr lüftet.

Für die quantitative Bestimmung des Phosphors in Oelen ist aber die Destillationsmethode nicht brauchbar, da nur 36—41 % des Phosphors in der Vorlage wieder gefunden werden. Gute Dienste leistet hierbei das von Straub angegebene Verfahren (vergl. IV. Hauptabschnitt »Spezielle Untersuchungen«).

Nachweis und quantitative Bestimmung des Phosphors nach Mitscherlich-Scherer.

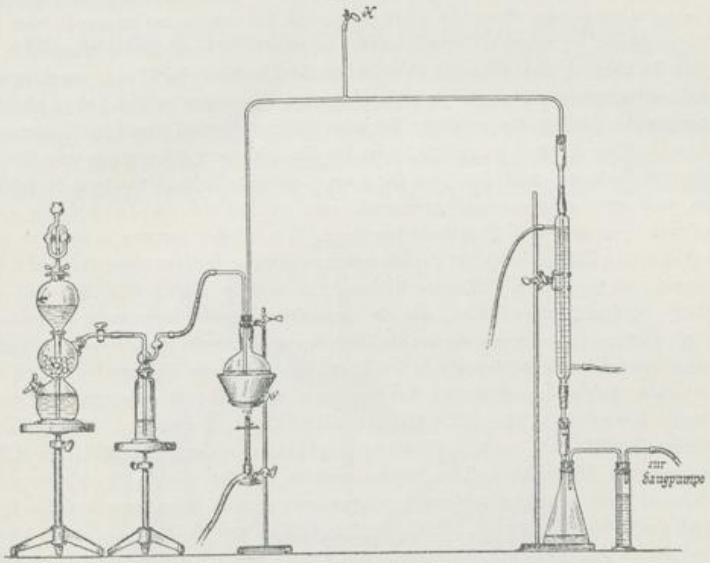
Man destilliert eine abgewogene Portion der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Masse, eventuell unter Zusatz von wenig Eisenvitriol, im schwachen Kohlensäurestrome. Man nimmt für die Destillation eine recht geräumige Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen und beginnt erst dann zu erhitzen, wenn die Luft des Apparates durch die Kohlensäure vollständig verdrängt ist. Als Vorlage dient ebenfalls eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen; durch die eine Oeffnung des Stopfens geht das Ende des Kühlrohrs, durch die andere eine gebogene Glasröhre, welche mit einer U-röhre, die mit einer Lösung von Silbernitrat beschickt ist, in Verbindung steht. Das erhaltene Destillat wird zur Oxydation des etwa vorhandenen Phosphors und der gebildeten phosphorigen Säure mit starkem Bromwasser oder mit Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausgefällt und schliesslich als Magnesiumpyrophosphat ($P_2O_7Mg_2$) gewogen. Auch den Inhalt des U-rohres erhitzt man mit Salpetersäure, fällt das Silber als Silberchlorid aus, filtriert, dampft auf ein kleineres Volumen ein und bringt die Phosphorsäure ebenfalls als Magnesium-ammonium-phosphat [$PO_4Mg(NH_4) + 6\,H_2O$] zur Abscheidung; den hierbei entstandenen Niederschlag vereinigt man mit dem erst erhaltenen. — Ein Teil des Phosphors scheidet sich bei der Destillation in Kügelchen in der ersten Vorlage aus, während die mit der Kohlensäure fortgehenden Phosphordämpfe von der Silberlösung zurückgehalten werden. — Phosphor geht mit den Wasserdämpfen nur sehr langsam über; man muss daher mindestens drei Stunden lang destillieren. — Hilger und Nattermann empfehlen den oben abgebildeten Apparat (Fig. 6) nicht nur für den Nachweis, sondern auch für die quantitative Bestimmung des Phosphors. Mit Hilfe dieses

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0030-9
DFG

Apparats kann man auch das Phosphorleuchten sehr schön zeigen, wenn man für einen Augenblick die Klemmschraube K öffnet, so dass der Phosphordampf mit Luft in Berührung kommt.

Bemerkungen zu dem Phosphornachweis nach Mitscherlich. Nach Untersuchungen von A. Hilger und H. Nattermann beträgt die geringste Menge gelber Phosphor, die mittels des Mitscherlichschen Verfahrens nachweisbar ist, 0,00006 g. — 0,0003 g P in 200 ccm Wasser zeigte bei der Destillation ein prächtiges Leuchten, das fünf Minuten anhielt. Der Grad der Verdünnung ist, wenigstens in den Grenzen, welche für die Praxis in Betracht kommen,

Fig. 6.



Apparat von Hilger-Nattermann für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Phosphors.

ohne Einfluss. — Schwefelwasserstoff, der ja aus faulenden Leichenteilen immer entwickelt wird, scheint ohne Einfluss auf das Phosphorleuchten zu sein. Phosphor als solcher lässt sich in organischer Materie, die in Fäulnis begriffen ist, selbst noch nach längerer Zeit nachweisen; gerade die Fäulnis- und Verwesungsvorgänge scheinen die Oxydation des Phosphors zu verhindern. Dragendorff konnte in einer exhumierten Leiche mehrere Wochen nach dem Tode noch Phosphor nachweisen; ebenso fand Neumann in einer menschlichen Leiche nach 14 Tagen und Elvers in einer solchen sogar acht Wochen nach dem Tode freien Phosphor. Bei der Destillation aus saurer wässeriger Flüssigkeit nach Mitscherlich finden sich im Destillations-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0031-5

rückstande Phosphorsäure (PO_4H_3), phosphorige Säure (PO_3H_3), Unterphosphorsäure ($P_2O_6H_4$) und roter Phosphor vor. Bei der Destillation von 0,0644 g Phosphor mit Wasser im Mitscherlichschen Apparate gingen nur **71,33**% Phosphor in das Destillat über und im Destillationsrückstande fanden sich vor:

2,15% Phosphor als PO_3H_3, 4,27% Phosphor als $P_2O_6H_2$
18,93% „ „ PO_4H_3, 2,98% „ „ roter Phosphor.

Will man eine Oxydation des Phosphors bei der Destillation verhindern, so muss man nach dem Verfahren von Mitscherlich-Scherer (s. oben) im Kohlensäurestrom destillieren.

Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung. Phosphor ist ein ausgesprochenes Stoffwechselgift; der im Blute und in den Gewebsflüssigkeiten als Dampf vorhandene Phosphor wirkt hemmend auf die normalen oxydativen Stoffwechselvorgänge im tierischen Organismus; es tritt bei Phosphorvergiftung eine vollständige Entgleisung des normalen chemischen Stoffwechsel ein. Fett wird nicht verbrannt und in grossen Mengen in den Organen, besonders in der Leber abgelagert (Verfettung der Leber). Verschiedene Forscher nehmen hierbei eine Fettbildung aus Eiweiss an. — Der Eiweisszerfall ist bei Phosphorvergiftung stark vermehrt; das Eiweiss der Nahrung und das der Organe zerfällt beim Menschen in erhöhtem Masse, und zwar wird es nicht genügend, also nicht so vollständig abgebaut wie beim normalen Eiweissstoffwechsel. Wie bei der Atmung in einer an Sauerstoff sehr armen Luft ist auch bei der Phosphorvergiftung der Gewebszerfall des Körpers gesteigert, und zwar zum Teil unter Bildung von solchen stickstoffhaltigen und stickstofffreien Stoffwechselprodukten, wie sie normalerweise im Organismus entweder gar nicht gebildet werden oder wie sie nur als Zwischenprodukte des oxydativen Stoffwechsels auftreten können. So geht der Abbau des Eiweissmoleküls zum Teil nur bis zu den Aminosäuren; infolgedessen enthält der Harn von durch Phosphor vergifteten Personen fast immer Leucin, $(CH_3)_2$ CH. CH_2. CH (NH_2) COOH, Tyrosin, HO. C_6H_4. CH_2. CH (NH_2). COOH (1,4), sowie Fleischmilchsäure, CH_3. CH(OH). COOH, (rechtsdrehende Milchsäure). Von Säuren, welche bei der akuten Phosphorvergiftung im Harn in stark vermehrter Menge nachgewiesen werden konnten, seien die Para-Oxyphenylessigsäure, HO. C_6H_4. CH_2. COOH und die Para-Oxyphenylpropionsäure (Hydroparakumarsäure), HO. C_6H_4. CH_2. CH_2. COOH angeführt. Auch Cystin, HOOC. CH(NH_2). CH_2—S—S—CH_2. CH(NH_2). COOH, hat man im Phosphorharn nachweisen können. — Der Harnstoffgehalt des Harns ist bei Phosphorvergiftung auffallend vermindert, während andererseits der Gesamtstickstoffgehalt stark vermehrt ist. Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Stickstoffs, nämlich 25% und mehr vom Gesamtstickstoff, scheint den Körper als Ammoniak zu verlassen, während sonst beim Erwachsenen vom Gesamtstickstoff des Harns nur 2—5% auf das Ammoniak entfallen. Diese Ammoniakzunahme kann freilich auch mit der bei Phosphorvergiftung auftretenden vermehrten Säurebildung im Zusammenhang stehen.

Unter den Substanzen des Harns, welche sich bei Phosphorvergiftung häufig nachweisen lassen, und die auf eine schwere Stoffwechselstörung zurückzuführen sind, befinden sich peptonartige Körper. Nach Ansicht verschiedener Forscher ist am Auftreten einer richtigen Peptonurie bei Phosphorvergiftungen nicht mehr zu zweifeln. — Auch eine Glykosurie kann bestehen oder wenigstens leicht durch zuckerreiche Kost herbeigeführt werden. In Uebereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, dass die Leber von Tieren, welche mit Phosphor vergiftet wurden,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0032-1
DFG

die Fähigkeit verloren hat, die Glukose des Blutes in Glykogen umzuwandeln und das letztere aufzustapeln. — Die vermehrte Säurebildung äussert sich selbstverständlich auch im Blute, dessen Alkaleszenz bei Phosphorvergiftung rasch abnimmt. — Da bei Phosphorvergiftung beim Menschen Ikterus (Gelbsucht) auftritt, lässt sich in deren Harn Gallenfarbstoff oder wenigstens reichlich Urobilin nachweisen.

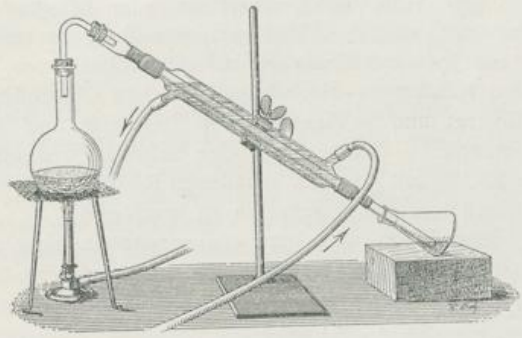
Die vom Organismus aufgenommene Menge Sauerstoff und die abgegebene Menge Kohlensäure sinken bei der Phosphorvergiftung stark; die ausgeschiedene Kohlensäuremenge kann nur 48 % gegen 100 % unter normalen Verhältnissen betragen.

Der Phosphorharn hat, kurz zusammengefasst, folgende Eigenschaften: er reagiert stark sauer, enthält fast immer Eiweiss (peptonartige Substanzen), ferner häufig die oben angeführten Aminosäuren, sowie Fettzylinder, Zellendetritus, freie Fetttropfen und Blutkörperchen.

Die weitere Untersuchung des erhaltenen Destillates.

Hat man das Phosphorleuchten bei der Destillation im Mitscherlichschen Apparate deutlich wahrgenommen, so kann man entweder in diesem Apparate weiter destillieren, oder aber man unterbricht die Destillation und führt dieselbe in der üblichen Weise mit schief gestelltem Liebigschen Kühler (Fig. 7) zu Ende. Ebenso wendet man stets diesen

Fig. 7.



Einfacher Destillationsapparat mit Liebigschem Kühler.

einfachen Destillationsapparat an, wenn man bei einer toxikologisch-chemischen Untersuchung auf Phosphor nicht zu untersuchen hat.

Da die verschiedenen, in Betracht kommenden Giftstoffe nicht in gleichem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig sind, sammelt man das Destillat zweckmässig in zwei oder drei Fraktionen auf. Die erste Fraktion enthält dann bei Weitem den grössten Teil der leicht flüchtigen Giftstoffe, also fast alle, ursprünglich in einem Untersuchungsobjekte vorhanden gewesene Blausäure, ferner Chloroform, Alkohol (Azeton), Jodoform und Nitrobenzol. Die weiteren Fraktionen, also die zweite und dritte Fraktion, können noch be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0033-7 DFG

trächtliche Mengen von denjenigen Giftstoffen enthalten, welche wie Karbolsäure, Anilin, Chloralhydrat und Schwefelkohlenstoff mit Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig sind. Es soll selbstverständlich damit nicht gesagt sein, dass das zuerst aufgesammelte Destillat von den zuletzt aufgeführten, nicht so leicht flüchtigen Stoffen überhaupt Nichts enthalten kann. — Umgekehrt können sich auch in den weiteren Fraktionen noch geringe Mengen der mit Wasserdämpfen leicht übergehenden Stoffe vorfinden.

Man arbeitet daher zweckmässig in der Weise, dass man zunächst nur 5 bis 10 ccm Flüssigkeit abdestilliert und dieses erste Destillat in einzelnen Proben auf Blausäure, Chloroform und Alkohol, eventuell auch auf Azeton, Jodoform und Nitrobenzol untersucht. Nun destilliert man weitere 10 bis 20 ccm ab und verwendet dieses Destillat für die Untersuchung auf Karbolsäure, Anilin, Chloralhydrat und Schwefelkohlenstoff.

Verschiedene der mit Wasserdämpfen flüchtigen Giftstoffe lassen sich, sowohl im ursprünglichen Untersuchungsobjekte, als auch besonders im Destillate an ihrem charakteristischen Geruche mit grosser Sicherheit erkennen, wie Karbolsäure, Nitrobenzol, Alkohol, Chloroform, Jodoform und auch Blausäure, falls mehr als Spuren derselben vorhanden sind. Die erhaltenen Destillate untersucht man zunächst mit je einer und zwar der empfindlichsten Probe auf einen jeden der in Betracht kommenden Gifte. Mit Hilfe der Berlinerblau- oder Rhodanreaktion prüft man auf Blausäure, mit dem Millonschen Reagens auf Karbolsäure und Anilin, mit Jod und Kalilauge auf Alkohol, Azeton, Azetaldehyd, mit Anilin und Kalilauge — Isonitrilprobe — auf Chloroform, Jodoform und Chloralhydrat und schliesslich mit Bleiazetat und Kalilauge auf Schwefelkohlenstoff. — Glaubt man eine Substanz gefunden zu haben, so sucht die Richtigkeit des erst erhaltenen Resultates durch eine zweite und dritte Identitätsreaktion weiterhin zu bestätigen.

In sehr vielen Fällen wird man von vornherein nicht auf alle Giftstoffe, die sich im Destillate vorfinden können, zu prüfen haben.

Blausäure, HCN.

Physiologische Wirkung der Blausäure. Die Aufnahme der Blausäure erfolgt von allen Applikationsstellen, sogar von der äusseren Haut aus, und zwar wird das Gift meist sehr rasch aufgenommen, so dass schon nach wenigen Sekunden oder wenigstens Minuten eine Giftwirkung auftreten kann. Ein Teil der aufgenommenen Blausäure wird unverändert durch die Lunge ausgeatmet, ein anderer, meist verschwindend kleiner Teil des Giftes wird durch die Nieren ausgeschieden und geht in den Harn über. Auch durch den Schweiss soll Blausäure zur Ausscheidung gelangen. Eine wechselnde, höchst wahrscheinlich die grösste Menge der zur Resorption gelangten Blausäure wird innerhalb des Organismus chemisch verändert, in irgend einer Weise chemisch gebunden. Es wird angenommen, dass sich die Blausäure mit disponiblem Schwefel der Eiweissstoffe zu Rhodanwasserstoffsäure, CNSH, welche viel weniger giftig ist als Cyanwasserstoffsäure, verbinde. (Entgiftung der Blausäure.) Blausäure könnte ferner durch die Kohlenhydrate des Blutes und der Organe nach Art der Cyanhydrinreaktion [1])

[1]) $R-C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + HCN = R-C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix}$ · (R soll einen beliebigen Rest bedeuten.)

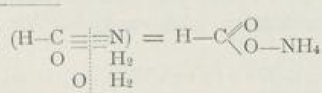
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0034-2
DFG

chemisch gebunden werden. Endlich könnte Blausäure in der Leiche durch Fäulnis- und Verwesungsvorgänge, oder auch durch die Einwirkung von Fermenten, in ameisensaures Ammonium [1]) übergeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Angaben ist es verständlich, dass Blausäure in der Leiche manchmal bis auf Spuren so rasch verschwindet. Auf jeden Fall ist es von vornherein ausgeschlossen, dass man die ganze Menge innerlich aufgenommener Blausäure auch nur einigermassen quantitativ in der Leiche wieder findet. Andererseits sind freilich auch verschiedene Fälle bekannt geworden, dass man das Gift nach 14 Tagen, ja sogar noch nach 100 und 180 Tagen in Leichen von Menschen hat bestimmt nachweisen können. Verfasser hat aus Magen- und Darminhalt eines $4\,^1/_2$ Jahre alten Kindes nach 48 Tagen soviel Blausäure abdestillieren können, dass beim Anstellen der Berlinerblaureaktion aus drei verschiedenen Proben des Destillats nach 3—4 Stunden Niederschläge von Berlinerblau erhalten wurden.

Blausäure ist zweifelsohne ein starkes Fermentgift, indem sie gewisse pflanzliche und tierische Enzyme abtötet oder wenigstens in ihrer Wirkung stark lähmt. In erster Linie wird durch Blausäure das die Sauerstoffübertragung von den Blutkörperchen vermittelnde und damit die oxydativen Vorgänge auslösende Enzym (Oxydationsferment, »Atmungsferment«) gelähmt. Durch genaue Stoffwechelversuche ist ermittelt worden, dass der Warmblüter unter dem Einflusse der Blausäure weniger Sauerstoff aufnimmt und auch weniger Kohlensäure bildet als unter normalen Stoffwechselverhältnissen, und zwar selbst dann, wenn relativ grosse Mengen von Sauerstoff künstlich zugeführt werden. Nach R. Kobert (Intoxikationen) ist die Blausäurevergiftung eine innere Erstickung der Organe bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff. Infolge des Zurückgehens der oxydativen Prozesse im Blute bei Blausäurevergiftung tritt eine starke Verlangsamung des Sauerstoffverbrauchs ein, so dass das Venenblut arteriell, also stark oxyhämoglobinhaltig werden kann. Das Venenblut nimmt unter diesen Umständen eine hellrote Färbung an. Während das Arteriellwerden des Venenblutes bei Kaltblütern dauernd auftritt, kann man diese Erscheinung bei Warmblütern meist nur vorübergehend beobachten. Auf die stark gestörte Oxydationsfähigkeit des Organismus unter dem Einflusse der Blausäure ist auch das Auftreten von Milchsäure im Blute und im Harn bei durch Blausäure Vergifteten zurückzuführen, denn bei normalen Stoffwechselvorgängen im Warmblüterorganismus wird die Milchsäure zu Ende, d. h. zu Kohlensäure und Wasser oxydiert und kommt daher im Blute höchstens vorübergehend, im Harn gar nicht vor. Mit dem Vorkommen von Milchsäure im Blute geht das Sinken der Blutalkaleszenz Hand in Hand. Auch Traubenzucker tritt bei Blausäurevergiftung, als Folge einer höchst mangelhaften Oxydation im Organismus, im Harn nicht selten auf.

Das Blut ist also bei Blausäurevergiftung in charakteristischer Weise verändert: Das Venenblut ist arteriell, also hellrot geworden. Ferner geht dem »Blausäureblut« die Fähigkeit ab, aus Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff frei zu machen, katalytisch zu wirken [2]). Obgleich ein Cyanhämoglobin zu existieren scheint, erfolgt die Vereinigung von Blausäure mit Hämoglobin, welche

---

[1])


[2]) In gleicher Weise wie auf die Blutfermente wirkt Blausäure auch auf Platinmohr vergiftend ein. — Man bringe in zwei Probierröhrchen je 5 ccm 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd, dann in das eine Probierröhrchen 1 oder 2 Tröpf-

im Blute Vergifteter eintreten könnte, aus nicht bekannten Gründen entweder gar nicht oder nur sehr schwer.

Für die chemische Untersuchung auf Blausäure und Cyankalium müssen der Leiche in erster Linie Magen- und Darminhalt, ferner blutreiche Organe wie Leber, Gehirn und Herz sowie Blut und unter Umständen auch Harn entnommen werden. Die in Frage kommenden Leichenteile müssen sofort auf einen etwaigen Blausäuregehalt untersucht werden. Falls die Leichenteile nicht schon stark in Verwesung übergegangen sind, wird sich vorhandene Blausäure schon an ihrem charakteristischen Geruche zu erkennen geben. —

Vorprobe auf Blausäure. Vor der Destillation führe man die folgende Vorprobe auf Blausäure aus — Reaktion von Schönbein-Pagenstecher —. Man bringt eine Probe des Untersuchungsmaterials in ein Kölbchen, fügt Weinsäurelösung bis zur sauren Reaktion hinzu und befestigt mit Hilfe eines Stopfens (vgl. Fig. 1) einen »Guajakharz-Kupfersulfat-Papierstreifen«[1]) so, dass er frei im Kölbchen hängt. Nun erhitzt man das Kölbchen auf dem Wasserbade ganz gelinde. Färbt sich der Papierstreifen nicht blau oder blaugrün, so ist Blausäure oder Cyankalium auch nicht vorhanden. Tritt aber andrerseits eine Blaufärbung des Streifens ein, so kann Blausäure oder ein leicht zersetzliches Cyanid zugegen sein. Weitere Schlüsse können aus dem positiven Ausfall der Reaktion nicht gezogen werden, da ausser Blausäure auch andere Stoffe wie Ammoniak, flüchtige Ammoniakverbindungen, Salzsäure und besonders Oxydationsmittel wie Ozon, Salpetersäure- und Chlordämpfe den Guajakharz-Kupfersulfatpapierstreifen blau färben können. Die sehr empfindliche Schönbein-Pagenstechersche Reaktion kann also für sich allein niemals beweisend sein für die Gegenwart von Blausäure.

Erklärung der Reaktion. Die Blausäure als solche hat direkt mit der Reaktion nichts zu tun; sie bewirkt nur, dass in Verbindung mit dem Kupfersulfat Ozon gebildet wird, welches die Guajakonsäure des Guajakharzes bläut; als Zwischenglied der Reaktion entsteht Kupfercyanid (α), das dann nach Gleichung (β) ozonisierten Sauerstoff liefert:

$$\alpha.\ SO_4Cu + 2HCN = Cu(CN)_2 + H_2SO_4.$$
$$\beta.\ 6Cu(CN)_2 + 3H_2O = 6CuCN + 6HCN + O_3.$$

Für die **eigentliche chemische Untersuchung auf Blausäure** muss das zerkleinerte Untersuchungsmaterial, nach dem Anrühren mit wein-

---

chen Blausäure (von etwa 1 % CNH) und füge zu beiden je eine Spur Platinmohr. Während bei dem reinen Wasserstoffsuperoxyd sofort eine lebhafte Sauerstoffentwicklung einsetzt, ist dies bei dem blausäurehaltigen, also vergifteten Wasserstoffsuperoxyd nicht der Fall.

[1]) Man erhält solches »Guajakharz-Kupfersulfatpapier«, indem man Streifen von Filtrierpapier erst mit frisch hergestellter alkoholischer Guajakharztinktur (1 : 10) tränkt und dieselben, nach dem Trocknen an der Luft, mit sehr stark verdünnter Kupfersulfatlösung (etwa 1 : 1000) befeuchtet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0036-4

säurehaltigem Wasser, nach S. 4 der Destillation unterworfen werden. Da Blausäure mit Wasserdämpfen leicht übergeht, findet sich die grösste Menge derselben in dem zuerst aufgesammelten Destillate vor. Man verwende daher für den Nachweis der Blausäure die ersten 5 oder höchstens 10 ccm Destillat, welche in die Vorlage übergegangen sind. Zum sicheren, unzweideutigen Nachweis der Blausäure im aufgesammelten Destillate, in dem sie sich unter Umständen schon durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen gibt, dienen die folgenden Proben:

1. Berlinerblaureaktion. Man versetzt die auf Blausäure zu untersuchende Flüssigkeit — Destillat — erst mit wenig Kalilauge, dann mit 1 oder 2 Tropfen Eisenvitriollösung sowie mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung, schüttelt gut durch und erwärmt nur gelinde; alsdann säuert man das Gemisch mit verdünnter Salzsäure an. Sind erheblichere Mengen von Blausäure vorhanden, so entsteht sofort ein blauer Niederschlag von Berlinerblau; bei Gegenwart von sehr wenig Blausäure erhält man zunächst eine blau, blaugrün oder grünblau gefärbte Lösung, aus der sich erst bei längerem Stehen, oftmals erst nach 10 bis 12 Stunden, einige Flocken von Berlinerblau abscheiden. Empfindlichkeit der Probe: 1 : 5 000 000 [1]):

Erklärung [2]). Das aus Blausäure mit Kalilauge entstehende Cyankalium bildet mit dem Eisenvitriol zunächst Eisencyanür (α), das sich mit weiterem Cyankalium zu Ferrocyankalium vereinigt (β). Letzteres gibt dann mit Eisenchlorid nach (γ) Berlinerblau = Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ($Fe(CN)_6H_4$).

$$\alpha.\ \begin{matrix} SO_4 \\ 2K \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Fe \\ CN \end{matrix} = SO_4K_2 + Fe(CN)_2.$$

$$\beta.\ Fe(CN)_2 + 4\,CNK = Fe(CN)_6K_4.$$

$$\gamma.\ \begin{matrix} 3Fe(CN)_6 \\ 4Fe \end{matrix}\Big|\begin{matrix} K_4 \\ Cl_3 \end{matrix} = [Fe(CN)_6]_3\,Fe_4 + 12KCl.$$

In stark alkalisch reagierender Flüssigkeit kann sich Berlinerblau nicht abscheiden, da es durch Alkalilauge nach der folgenden Gleichung zersetzt wird:

$$\begin{matrix} [Fe(CN)_6]_3 \\ 12K \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Fe_4 \\ OH \end{matrix} = 3\,Fe(CN)_6K_4 + 4\,Fe(OH)_3.$$

Beim Anstellen der Berlinerblauprobe achte man daher darauf, dass das Gemisch schliesslich sauer reagiert (Probe mit blauem Lackmuspapier).

2. Rhodanreaktion. Eine weitere Probe des erhaltenen Destillats

---

[1]) Nach Link und Mockel, Zeitschrift für analytische Chemie 17, 455 (1878).

[2]) Ist viel Kalilauge zugegen, so wird die Reaktion auch in dem Sinne verlaufen, dass die Lauge alles Oxyduleisen als Ferrohydroxyd (α) ausfällt, das mit Cyankalium ebenfalls Eisencyanür (β) und weiterhin Ferrocyankalium (γ) bildet:

$$\alpha.\ \begin{matrix} SO_4 \\ 2K \end{matrix}\Big|\begin{matrix} Fe \\ OH \end{matrix} = SO_4K_2 + Fe(OH)_2. \qquad \beta.\ \begin{matrix} Fe \\ 2CN \end{matrix}\Big|\begin{matrix} (OH)_2 \\ K \end{matrix} = Fe(CN)_2 + 2KOH.$$

$$\gamma.\ \begin{matrix} Fe(CN)_2 \\ 4\,CNK \end{matrix} = Fe(CN)_6\,K_4.$$

Das Ferrocyankalium gibt schliesslich in der salzsauren Lösung mit dem Eisenchlorid Berlinerblau (s. oben).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0037-0 DFG

versetzt man mit einigen Tropfen Kalilauge sowie mit wenig gelbem Schwefelammonium, dampft dieses Gemisch in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nimmt den Verdunstungsrückstand in wenig Wasser auf, säuert mit verdünnter Salzsäure an, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel durch ein Doppelfilterchen ab — eventuell wiederholt aufgiessen — und versetzt das möglichst klare Filtrat mit 2 bis 3 Tröpfchen Eisenchloridlösung. Bei Vorhandensein von Blausäure im untersuchten Destillat färbt sich jetzt die Flüssigkeit durch gebildetes Ferrirhodanid blutrot oder nur rötlich. Empfindlickkeit: 1 : 4 000 000.

Erklärung der Reaktion. Das aus der Blausäure mit der Kalilauge gebildete Cyankalium nimmt aus dem gelben Schwefelammonium Schwefel auf und geht in Rhodankalium (α) über, das dann mit dem zugesetzten Eisenchlorid Ferrirhodanid bildet (β):

$$\alpha)\ CNK + (NH_4)_2Sx = CNSK + (NH_4)_2Sx-_1.$$
$$\beta)\ 3CNSK + FeCl_3 = (CNS)_3Fe + 3KCl.$$

3. Nitroprussidreaktion von Vortmann[1]). Man versetzt eine Probe des Destillats mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, 2 bis 4 Tropfen Eisenchloridlösung und mit soviel verdünnter Schwefelsäure, dass die ursprünglich gelbbraune Färbung gerade in Hellgelb übergeht. Nun erhitzt man das Gemisch zum Sieden, fällt das überschüssige Eisen mit Ammoniak im geringen Ueberschusse aus, filtriert ab und versetzt das Filtrat mit 2 Tröpfchen stark verdünntem Schwefelammonium; tritt jetzt eine violette, bald in blau, grün und gelb übergehende Färbung des Filtrats ein, so hat das untersuchte Destillat Blausäure enthalten. Empfindlichkeit: 1 : 312 000.

Bemerkungen. Diese Blausäureprobe ist die Umkehrung der Nitroprussidreaktion auf Schwefelwasserstoff, indem nämlich unter den oben angegebenen Bedingungen im Destillate vorhandene Blausäure in Nitroprussidkalium, $Fe(CN)_5(NO)K_2$, übergeführt wird, das dann mit Schwefelammonium die bekannten Färbungen gibt. — Sehr geringe Mengen Blausäure liefern nur eine bläulichgrüne bis grünlichgelbe Färbung.

4. Silberreaktion. Das in Frage kommende Destillat wird erst mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, dann mit Silbernitrat im Ueberschusse versetzt: entsteht ein weisser, käsiger, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag (AgCN), so ist höchst wahrscheinlich Blausäure im Destillate vorhanden. Empfindlichkeit: 1 : 250 000. — Eine Verwechslung der Blausäure mit Salzsäure ist ausgeschlossen, falls eine stark verdünnte Lösung destilliert wurde, unter welchen Bedingungen freie Salzsäure nicht überdestilliert. Will man ganz sicher gehen und jede Spur von etwa vorhandener freier Salzsäure ausschliessen, so destilliert man das erst erhaltene Destillat noch einmal über Borax, welcher die freie Salzsäure bindet, nicht aber die Blausäure, die also mit den Wasserdämpfen übergeht. — Der mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag kann zu seiner Identifizierung, nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen,

---

[1]) Vortmann, Monatshefte für Chemie 7, 416 (1886).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0038-6
DFG

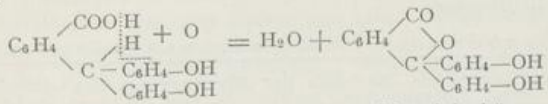
in einem Röhrchen geglüht werden; Cyansilber zerfällt hierbei in Silber und Dicyan, von welchen das letztere an seinem charakteristischen Geruche erkannt wird: $2\,AgCN = 2\,Ag + (CN)_2$.

4. Pikrinsäurereaktion. Erhitzt man das mit wenig Kalilauge alkalisch gemachte Destillat mit einigen Tropfen wässeriger Pikrinsäurelösung gelinde, auf etwa 50—60°, so färbt es sich, falls es blausäurehaltig ist, infolge der Bildung von isopurpursaurem Kalium rot.

Bemerkungen. Diese Probe ist nicht so empfindlich und auch nicht so charakteristisch wie die bisher besprochenen Reaktionen auf Blausäure. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, der sich ja häufig in den Destillaten von Leichenteilen vorfindet, färbt sich eine alkalische Pikrinsäurelösung durch gebildete Pikraminsäure ebenfalls rot.

5. Phenolphtalinprobe von Weehuizen[1]). Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen einer Lösung von Phenolphtalin in verdünnter Natronlauge und darauf mit wenig Kupfersulfatlösung (1 : 2 000), so färbt sich das Gemisch, infolge der Oxydation des Phenolphtalins zu Phenolphtaleïn, noch bei einer Verdünnung der Blausäure von 1 : 500 000 rot. — Bekanntere Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure und Eisenchlorid geben diese Reaktion nicht. — Man kann sich auch Reagenzpapiere herstellen, die erst mit alkalischer Phenolphtalin-, dann mit stark verdünnter Kupfersulfat-Lösung befeuchtet werden. Solche Phenolphtalin-Kupfersulfatpapiere färben sich in blausäurehaltiger Luft ebenfalls rot.

Phenolphtalin wird unter den angegebenen Bedingungen zum Phenolphtaleïn oxydiert:



Phenolphtalin — Phenolphtaleïn.

Umgekehrt kann das Phtaleïn durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub zum Phtalin reduziert werden.

Quantitative Bestimmung der Blausäure.

Soll die Blausäure quantitativ bestimmt werden, so unterwerfe man einen gewogenen Teil des Untersuchungsobjektes, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure oder Weinsäurelösung, der Destillation und ermittele im erhaltenen Destillate den Blausäuregehalt gewichts- oder massanalytisch. Im ersteren Falle wird das ausgefällte Cyansilber entweder auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, oder es wird durch starkes Glühen im tarierten Porzellantiegel in metallisches Silber übergeführt, das als solches zur Wägung gelangt. — Sollte sich im Destillate Salzsäure vorfinden, so wird es nochmals über Borax destilliert; das hierbei erhaltene Destillat ist frei von Salzsäure.

---

[1]) J. Weehuizen, Pharmaceutisch Weekblad 42, 271 und Pharmaz. Centralhalle 46, 256 (1905).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0039-4

Nachweis der Blausäure neben Blutlaugensalz.

Enthält das Untersuchungsobjekt das nicht giftige gelbe Blutlaugensalz, so findet sich bei der Destillation aus weinsaurer Lösung Blausäure im Destillate vor. Bei einem Versuche mit einer 1%igen Blutlaugensalzlösung bei Gegenwart von nur 0,03 g Weinsäure gingen reichliche Mengen Blausäure ins Destillat über. Auch beim Einleiten von Kohlensäure in die wässerige heisse Lösung des gelben Blutlaugensalzes wird, schon bei Wasserbadtemperatur (bei 75°), Blausäure frei. — Um zunächst auf Blutlaugensalz zu prüfen, wird ein Teil des mit Wasser angerührten ursprünglichen Untersuchungsobjektes abfiltriert und das Filtrat mit Ferrichloridlösung und Salzsäure versetzt; entsteht hierbei ein Niederschlag von Berlinerblau, so ist Blutlaugensalz vorhanden. Um neben Blutlaugensalz unzweideutig freie Blausäure, resp. Kalium- oder Natriumcyanid [1]) nachzuweisen, destilliert man das Untersuchungsobjekt mit nicht zu wenig Natriumbikarbonat; hierbei wird, selbst bei längerer Destillation, über freiem Feuer nur Blausäure aus den einfachen Cyaniden, nicht aber aus Blutlaugensalz frei!

Nachweis von Quecksilbercyanid.

Das stark giftige Quecksilbercyanid liefert bei der Destillation aus weinsaurer Lösung, nur bei Vorhandensein grösserer Mengen des Cyanids, ein blausäurehaltiges Destillat; z. B. gibt das Destillat aus 100 ccm einer 1%igen Quecksilbercyanidlösung hierbei deutliche Berlinerblaureaktion. Liegen jedoch geringere Mengen des Cyanids in stark verdünnter Lösung vor (z. B. 100 ccm einer 0,01%igen Lösung), so geht, selbst bei der Destillation aus stark weinsaurer Flüssigkeit, keine Spur Blausäure über; fügt man aber einige ccm frisches Schwefelwasserstoffwasser hinzu und destilliert von neuem, so tritt eine vollständige Zersetzung des Quecksilbercyanids ein und das Destillat enthält Blausäure.

Nachweis von Quecksilbercyanid neben Blutlaugensalz.

Der oben angegebene Nachweis der Blausäure aus den einfachen Cyaniden neben Blutlaugensalz lässt sich nicht für das Quecksilbercyanid anwenden, da aus diesem bei der Destillation, selbst in gesättigter Natriumbikarbonatlösung und bei längerem Kochen, keine Spur Blausäure frei wird. Destilliert man aber bei Gegenwart von nicht zu wenig Natriumbikarbonat und einigen Kubikzentimetern frisch bereiteten, starken Schwefelwasserstoffwassers, so wird nur aus dem Quecksilbercyanid, nicht aber aus dem Blutlaugensalz Blausäure frei. Auf diese Weise lässt sich die Blausäure von ganz kleinen Mengen Quecksilbercyanid neben viel Blutlaugensalz bestimmt nachweisen, z. B. 0,01 g $Hg(CN)_2$, in 100 ccm einer 10%igen Blutlaugensalzlösung. — Bei der direkten Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefelwasserstoffwasser, also ohne Zusatz von Natriumbikarbonat, gehen reichliche Mengen von Blausäure ins Destillat über.

Karbolsäure.

Wirkung und Schicksal der Karbolsäure im Organismus.

Die Karbolsäure übt im konzentrierten Zustande auf die Bestandteile des menschlichen Körpers, insbesondere auf Eiweiss und Protoplasmagebilde, eine koagulierende und abtödende Wirkung aus. Sie ist daher ein Aetzmittel von bedeutender Stärke. — Ausser dieser lokalen Wirkung hat sie auch resorptive

[1]) Nicht aber Quecksilbercyanid.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0040-5 DFG

Wirkungen und äussert besonders Affinitäten zum Zentralnervensystem, zum Gehirn und Rückenmark, die sich bei Tieren zuerst als heftige Reizung, Steigerung der Erregbarkeit, wie bei Strychnin, dann durch Lähmung zu erkennen geben. Beim Menschen tritt meist das Reizungsstadium sehr zurück. — Bei chronischer Vergiftung durch mehrfache Applikation kleinerer Dosen Karbolsäure äussern sich die resorptiven Wirkungen auch in Degeneration der Niere und Leber. — Karbolsäure wird vom menschlichen Organismus sehr rasch resorbiert, und zwar geht die Resorption von der äusseren Haut, vom Magendarmkanal, von Wunden und von den Respirationsorganen aus, gut vor sich. Sie geht im menschlichen Organismus durch Paarung mit Schwefelsäure in Phenolschwefelsäure:

$$HO—SO_2—O\boxed{H + HO}C_6H_5 = H_2O + HO—SO_2—OC_6H_5$$

und, falls sehr grosse Mengen Phenol einverleibt wurden, durch Paarung mit Glukuronsäure, HOOC.(CH.OH)$_4$.CHO, auch in Phenylglukuronsäure über. — Ein wesentlicher Teil der Karbolsäure wird innerhalb des Organismus zu den Dioxybenzolen Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ (1,2) und Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ (1,4) oxydiert, die dann ebenfalls eine Synthese mit Schwefelsäure eingehen und als ätherschwefelsaure Salze im Harn erscheinen. Durch die weitere Oxydation des Hydrochinons zu gefärbten Produkten (Chinon?) ist die meist dunkle Färbung des »Karbolharns« bedingt. Manchmal wird bei Karbolvergiftung der Harn schon stark dunkel gefärbt (grünlich bis schwarz) gelassen, in andern Fällen erscheint der Harn zunächst bernsteingelb und wird erst beim Stehen an der Luft immer stärker gefärbt. — Liegt Verdacht für eine Vergiftung mit Karbolsäure vor, so muss demnach auch der Harn der betreffenden Person chemisch untersucht werden. Ein »Karbolharn« ist, im Gegensatze zum normalen menschlichen Harn, fast frei von »Sulfatschwefelsäure«[1]), die auch »präformierte Schwefelsäure« genannt wird, und gibt daher, mit überschüssiger Essigsäure und mit Bariumchlorid versetzt, keinen oder nur einen sehr geringen Niederschlag von Baryumsulfat. Fügt man alsdann zum klaren Filtrate einige ccm konzentrierte Salzsäure und kocht auf, so entsteht meist ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat, indem durch die Mineralsäure die Phenolschwefelsäure in Phenol und Schwefelsäure gespalten und die letztere nun ausgefällt wird. Normaler Menschenharn enthält erheblich mehr »Sulfatschwefelsäure« (A—) als »Aetherschwefelsäure« (B— Schwefelsäure); durchschnittliches Verhältnis von A— : B— SO_4 = 10 : 1; ein solch normaler Harn gibt daher in essigsaurer Lösung mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat.

Verteilung der Karbolsäure im menschlichen Körper nach Vergiftung.

C. Bischoff[2]) fand in den Leichenteilen eines Mannes, der nach Einnahme von 15 ccm Acid. carbolic. liquefact. nach 15 Minuten gestorben war, die Karbolsäure, wie folgt, verteilt. Die Organe sind hierbei ganz frisch zur Untersuchung gelangt, und zwar wurde vom Magen nur wenig übersandt. Es wurden abgeschieden

aus	242 g	Magen- und Darminhalt	0,171 g	Phenol
»	112 g	Blut	0,028 g	»
»	1480 g	Leber	0,637 g	»
»	322 g	Niere	0,201 g	»
»	1445 g	Gehirn	0,314 g	»

[1]) Das ist die in Form von schwefelsauren Salzen im Harn vorkommende Schwefelsäure; dieselbe wird auch präformierte Schwefelsäure genannt.

[2]) C. Bischoff, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 16, 1337 (1883).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0041-1
DFG

Bischoff wandte hierbei die Destillationsmethode an und destillierte mit Wasserdämpfen so lange über, bis eine Probe des letztaufgegangenen Destillates mit Bromwasser keinen Niederschlag mehr gab. Dieser Vergiftungsfall zeigt, wie rasch die Karbolsäure resorbiert wird und wie schnell ihre Ueberleitung in die verschiedenen Organe erfolgt.

Ueber die Menge Phenol, die bei der Fäulnis von Eiweissstoffen entsteht, findet sich eine Angabe von E. Baumann[1]) in der Literatur, der angibt, dass er aus 100 g frischem Pankreas und 100 g nassem Fibrin bei Gegenwart von 250 ccm Wasser bei sechstägiger Fäulnis 0,073 bis 0,078 g Tribromphenol, entsprechend 0,0208 bis 0,022 g Phenol, erhalten habe.

Wie rasch die Karbolsäure resorbiert wird, geht daraus hervor, dass schon 1/4 Stunde nach Aufnahme derselben, per os oder subkutan, der gelassene Harn deutliche Karbolreaktion gibt; die grösste Menge der resorbierten Karbolsäure ist nach 4 bis 5 Stunden ausgeschieden. Schaffer (Journal f. prakt. Chemie, Neue Folge 18, 282 [1878]) fand, dass die gepaarte Schwefelsäure des Harns genau im Verhältnis des aufgenommenen Phenols vermehrt war.

Nachweis und Reaktionen der Karbolsäure.

Karbolsäure, C_6H_5OH, destilliert mit Wasserdämpfen verhältnismässig leicht über; es ist aber ein längeres Destillieren notwendig, um die letzten Anteile derselben überzutreiben. Sammelt man das Destillat in mehreren Fraktionen auf, so findet man die Karbolsäure, falls sie in einem Untersuchungsobjekte vorhanden ist, auch noch in der zweiten und dritten Fraktion. Karbolsäure gibt sich in den meisten Fällen schon durch ihren eigenartigen Geruch zu erkennen. Liegen grössere Mengen derselben vor, so schwimmen in dem meist milchig trüben Destillate farblose oder rötlich gefärbte Oeltropfen, die sich in Kali- oder Natronlauge klar auflösen. Reine, wasserfreie Karbolsäure schmilzt bei 40° bis 42° und destilliert zwischen 178° bis 182° über. — Bei der Fäulnis von Eiweissstoffen werden geringe Mengen von Phenol und besonders von *p*-Kresol gebildet; in dem Destillate von Leichenteilen, die schon stark in Verwesung übergegangen sind, lassen sich daher fast immer Spuren von Phenolen nachweisen; ein solches Destillat aus gefaulten Leichenteilen gibt fast immer die Millonsche Probe und meist auch die Reaktion mit Bromwasser (s. unten).

1. Millonsche Reaktion. Beim Erhitzen mit dem Millonschen Reagens[2]) färbt sich eine, selbst nur eine Spur Karbolsäure enthaltende Flüssigkeit rot. Ein Karbolwasser, das bei einer Verdünnung von 1 : 100000 nur 20 mg Karbolsäure enthält, färbt sich hierbei noch deutlich rot. Falls nicht sehr verdünnte Phenollösungen vorliegen, tritt die Rotfärbung schon in der Kälte ein. Diese Reaktion ist zwar ausser-

---

[1]) E. Baumann, Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 10, 685 (1877) und Zeitschr. f. physiologische Chemie 1, 61 (1877).

[2]) Ueber die Bereitung von Millons Reagens vergl. den Abschnitt über »Die Bereitung der Reagentien«.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0042-7 DFG

ordentlich empfindlich, aber nicht charakteristisch für Karbolsäure, da sehr viele aromatische Stoffe, besonders einwertige Phenole und ihre Derivate sich gegen das Millonsche Reagenz gerade so verhalten wie die Karbolsäure, z. B. die drei Kresole, Salicylsäure[1]), *p*-Oxybenzoësäure, *p*-Oxyphenylessigsäure, *p*-Oxyphenylpropionsäure (Hydroparakumarsäure)[2]), Tyrosin. — Auch eine wässerige Anilinlösung färbt sich beim Erhitzen mit »Millon« dunkelrot.

Fig. 8.

Kristalle von Tribromphenolbrom.
Aus einer Verdünnung von 1 : 20000.

2. Bromwasser-Reaktion. Ueberschüssiges Bromwasser fällt noch aus sehr verdünnten, wässerigen Phenollösungen einen gelblichweissen, krystallinischen Niederschlag. Sehr empfindliche Probe auf Karbolsäure; selbst bei einer Verdünnung der Phenollösung von 1 : 50000 erhält man bei längerem Stehen noch einen, zum Teil aus schön ausgebildeten Kryställchen bestehenden Niederschlag. (Vergl. Fig. 8.)

Wendet man bei dieser Reaktion soviel überschüssiges Bromwasser an, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit braunrot gefärbt erscheint, so besteht der Niederschlag ausschliesslich aus Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_4O$. R. Benedikt[3]) hält diese Verbindung für ein Bromphenoxyltribrombenzol von der Formel $Br-C\begin{matrix}\diagup CH-CBr \\ \diagdown CH=CBr\end{matrix}\!\!>C-OBr$, während Thiele und Eichwede[4]) ihr die Formel $Br_2C\begin{matrix}\diagup CH=CBr \\ \diagdown CH=CBr\end{matrix}\!\!>C=O$ beigelegt haben. Die Reaktion verläuft so glatt, dass die Karbolsäure in Form dieses Tetrabromidderivates gewichtsanalytisch bestimmt werden kann (s. weiter unten). Es schmilzt bei 132 bis 134° unter Entwicklung von Bromdämpfen und krystallisiert aus alkoholfreiem Chloroform oder Ligroin in zitronengelben Blättchen. Schon durch Kochen mit Alkohol, Aceton oder Xylol, sowie durch wässerige schweflige Säure geht das Tetra-bromid unter Abgabe von Brom in 2, 4, 6-Tribromphenol $(4)\,BrC\begin{matrix}\diagup CH-CBr(6) \\ \diagdown CH=CBr(2)\end{matrix}\!\!>COH(1)$ vom Schmelzpunkt 93 bis 94° über. — Auch Salizyl-

---

[1]) Salizylsäure geht mit Wasserdämpfen in Spuren über, wenigstens in einer solchen Menge, dass sie mit dem Millonschen Reagens nachgewiesen werden kann.

[2]) p-Oxyphenylessigsäure und Hydroparakumarsäure werden bei der Eiweissfäulnis gebildet; sie sind aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

[3]) Liebigs Ann. d. Chemie. Bd. 199, 127 (1879).

[4]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 33, 673 (1900).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0043-2

alkohol (Saligenin), Salizylaldehyd, Salizylsäure und *p*-Oxybenzoësäure geben mit überschüssigem, gesättigtem Bromwasser schon in der Kälte quantitativ Tribromphenolbrom.

3. Eisenchloridreaktion. Stark verdünnte Eisenchloridlösung, tropfenweise zugesetzt, färbt eine wässerige Phenollösung blau oder blauviolett; auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure geht die Färbung in Gelb über. Diese Probe ist nicht so empfindlich wie die beiden erst angegebenen Reaktionen; sie bleibt ganz aus, wenn Mineralsäuren zugegen sind. Empfindlichkeit: etwa 1 : 1000.

4. Hypochloritprobe. Versetzt man eine wässerige Phenollösung erst mit wenig Ammoniak, dann mit 2 bis 4 Tropfen Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung und erwärmt gelinde, so färbt sich das Gemisch blau, bei sehr verdünnten Phenollösungen nach einiger Zeit grün bis grünblau. F. A. Flückiger[1]) lässt zu der, mit wenig Ammoniak versetzten und in einer Porzellanschale befindlichen Phenollösung Bromdampf zutreten.

5. Nitritprobe. Vermischt man eine Phenol enthaltende Lösung mit einer alkoholischen Lösung von wenig Aethylnitrit, $O{=}N{-}OC_2H_5$[2]), oder von Iso-Amylnitrit, $O{=}N{-}OC_5H_{11}$[3]), und schichtet unter dieses Gemisch konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten eine rote Zone. Sehr empfindliche Probe.

Man kann diese Probe auch in der Weise ausführen, dass man die auf Phenol zu prüfende Flüssigkeit über konzentrierte Schwefelsäure schichtet, die eine Spur rote, rauchende Salpetersäure enthält.

6. H. Melzers Benzaldehydprobe[4]). Zu 1 ccm der auf Phenol zu prüfenden wässerigen Flüssigkeit, Destillat, gibt man 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure sowie 1 bis 2 Tropfen Benzaldehyd und kocht einmal auf. Die anfangs gelblichbraune Masse wird dunkelrot, und es scheiden sich bei nicht allzu verdünnten Lösungen rote Harzmassen ab. Nun lässt man erkalten, fügt etwa 10 ccm Wasser und Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Bei Gegenwart von Phenol tritt jetzt eine prachtvolle violettblaue Färbung auf. Säuert man hierauf an, so kann man mit Aether den entstandenen Farbstoff ausschütteln, der beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt; seine Lösung in Weingeist färbt sich mit Alkalilaugen blau, und beim Ansäuern tritt wieder Entfärbung ein. — Recht empfindliche Probe; 1 ccm einer 0,5%igen Phenollösung = 0,0005 g Phenol gibt noch sehr deutlich die Melzersche Probe.

Bemerkungen. Benzaldehyd färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure allein, also ohne Phenol, tiefbraun. — Das erste Kondensationsprodukt zwischen

---

[1]) Pharmazeutische Chemie, S. 287 (1879).

[2]) Man nehme das offizinelle Präparat »Spiritus Aetheris nitrosi«.

[3]) Amylium nitrosum der Apotheke.

[4]) Zeitschr. f. analytische Chemie 37, 345 (1898).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0044-8
DFG

Phenol und Benzaldehyd, unter Anwendung von Schwefelsäure als Wasser abspaltendes Mittel, ist nach Untersuchungen von A. Russanow[1]) das in gelblichen Nadeln krystallisierende p-Dioxytriphenylmethan:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O + \begin{matrix} H\,C_6H_4\,.\,OH \\ H\,C_6H_4\,.\,OH \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\,.\,OH \\ C_6H_4\,.\,OH \end{matrix} \; (1,4).$$

Benzaldehyd Phenol *p*-Dioxytriphenylmethan

Alkalilaugen lösen die reinen Krystalle ohne Färbung auf, beim Stehen unter Luftzutritt färben sich die alkalischen Lösungen, infolge eintretender Oxydation, rot oder rotviolett. Hierbei entsteht wohl zunächst das zugehörige Karbinol, das Benzaurin, das als Dioxytriphenylkarbinol, $C_6H_5C(OH)(C_6H_4OH)_2$, zu bezeichnen ist. Benzaurin bildet ein ziegelrotes Krystallpulver, das in Alkalilaugen mit violetter Farbe löslich ist.

Quantitative Bestimmungen des Phenols.

1. Gewichtsanalytische Bestimmung als Tribromphenolbrom.

Diese Methode beruht auf dem Verhalten wässeriger Phenollösungen gegen überschüssiges gesättigtes Bromwasser, durch welches das gesamte Phenol als Tribromphenolbrom, $C_6H_2Br_4O$, (s. oben) gefällt wird. Dieses ist, praktisch genommen, in kaltem Bromwasser unlöslich, so dass diese Bestimmungen recht befriedigende Werte liefern[2]).

Ausführung. In einer geräumigen Glasstöpselflasche versetzt man die wässerige Phenollösung, allmählich und unter Umschütteln, mit soviel gesättigtem Bromwasser, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit rotbraun gefärbt ist und sich über der Flüssigkeit Bromdämpfe bemerkbar machen. Nun lässt man unter häufigem Umschütteln 2—4 Stunden lang stehen, sammelt dann den Niederschlag in einem gewogenen Goochtiegel und trocknet ihn im Vacumexsiccator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht. Aus dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags berechnet sich der Phenolgehalt unter Zugrundelegung der folgenden Gleichung:

$$\underset{(409,86)}{C_6H_2Br_4O} : \underset{(94,05)}{C_6H_5OH} = \text{gefundene Menge Niederschlag} : x$$

Da der Quotient $94,05 : 409,86 = 0,2295$ ist, erfährt man die dem erhaltenen Niederschlag entsprechende Menge Phenol dadurch, dass man das Gewicht des Niederschlags mit 0,2295 multipliziert.

2. Massanalytische Bestimmung nach Beckurts-Koppeschaar[3]).

Verdünnte Schwefelsäure macht aus Bromkalium Bromwasserstoffsäure (α) und aus bromsaurem Kalium Bromsäure (β) frei;

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 22, 1943 (1889).

[2]) Herr Fr. Beuttel hat folgende Werte gefunden:

1. 0,103 g Phenol lieferten 0,4538 g $C_6H_5Br_4O$ = 0,0997 g Phenol = 96,2% C_6H_5OH
2. 0,2072 g « « 0,8806 g « = 0,2014 g « = 98,6% «
3. 0,2072 g « « 0,8708 g « = 0,2006 g « = 98,6% «

[3]) Archiv d. Pharmazie, Bd. 24, 570 (1886).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0045-4 DFG

treffen beide Säuren zusammen, so wirken sie nach γ auf einander ein.

$$\alpha.\ \begin{matrix} K|Br \\ SO_4H|H \end{matrix} = SO_4KH + HBr. — \quad \beta.\ \begin{matrix} K|BrO_3 \\ SO_4H|H \end{matrix} = SO_4KH + BrO_3H.$$

$$\gamma.\ \begin{matrix} 5Br|H \\ Br|O_3H \end{matrix} = 3Br_2 + 5H_2O.$$

Versetzt man daher ein Gemisch der Lösungen von Bromkalium und bromsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Brom frei, welches gleichzeitig vorhandenes Phenol in ein Gemenge von Tribromphenol und Tribromphenolbrom überführt. Fügt man nun Jodkaliumlösung hinzu, so wird nicht nur das im Ueberschuss vorhandene, freie Brom, sondern auch das eine, labil gebundene Bromatom des Tribromphenolbroms gebunden, so dass schliesslich sämtliches Phenol als Tribromphenol ausgefällt wird:

$$\underset{\text{Tribromphenolbrom}}{C_6H_2Br_3OBr} + KJ = \underset{\text{Tribromphenolkalium.}}{C_6H_2Br_3OK} + KJ.$$

Auf 1 Mol. Phenol kommen dann 6 Atome Brom, wie dies durch die folgende Gesamt-Gleichung ausgedrückt wird:

$$5\ KBr + KBrO_3 + 6H_2SO_4 + C_6H_5 \cdot OH = C_6H_2Br_3 \cdot OH + 3\ HBr + 6\ KHSO_4 + 3\ H_2O.$$

Erfordernisse für die Titration:

1) $^1/_{100}$ n-Kaliumbromidlösung, enthält $\frac{5\ KBr}{100}$ g $= \frac{595{,}6}{100} =$ 5.956 g KBr im Liter.

2) $^1/_{100}$ n-Kaliumbromatlösung, enthält $\frac{1\ KBrO_3}{100}$ g $= \frac{167{,}17}{100} =$ 1,6717 g $KBrO_3$ im Liter.

3) $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, enthält $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ g = 24,83 g im Liter.

4) Eine Jodkaliumlösung, mit 125 g KJ im Liter.

Ausführung. In eine gut verschliessbare Glasstöpselflasche bringt man 25 ccm der wässerigen Phenollösung, z. B. Destillat, je 50 ccm der $^1/_{100}$ n-Kaliumbromid — und $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung, sowie 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure und schüttelt einige Minuten kräftig durch. Hierbei tritt ganz allmählich eine Opalisierung der Flüssigkeit ein, die unter Abscheidung von Tribromphenol und Tribromphenolbrom alsbald zunimmt; der Ueberschuss an Brom macht sich erst nach einigen Minuten durch Eintritt der gelben Farbe bemerkbar. Nach weiteren 15 Minuten fügt man zum Gemisch 10 ccm der Jodkaliumlösung hinzu, schüttelt um und titriert nach kürzerem Stehen das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung. Aus der Mischung von je 1000 ccm der $^1/_{100}n$-Kaliumbromid- und $^1/_{100}$ n-Kaliumbromatlösung werden $\frac{6\ \text{Gr.-atome Brom}}{100} = \frac{6 \times 79{,}96}{100} =$ 4,7976 g Brom frei; somit aus je 50 ccm der beiden Lösungen 0,23988 g Brom; dieses Brom kann nach der Proportion

$$6\ Br : C_6H_5OH.$$

$$479{,}76 : 94{,}05 = 0{,}23988 : x\ (x = 0{,}04704)$$

0,04704 g Phenol in Tribromphenol überführen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0046-0
DFG

1 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,012697 g Jod und diese Jodmenge wiederum 0,007996 g Brom. Diese Menge Brom ist aber imstande, nach der Proportion (s. oben)

$$6\,Br : C_6H_5OH.$$

$$479{,}76 : 94{,}05 = 0{,}007996 : x \quad (x = 0{,}00157)$$

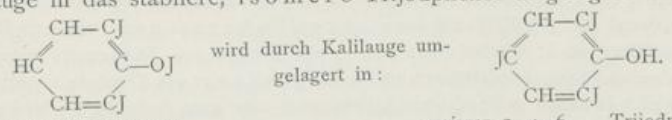
0,00157 g Phenol in Tribromphenol überzuführen. Man muss demnach für jeden ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung, der bei der Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht wird, von den 0,04704 g Phenol 0,00157 g abziehen, um die Menge Phenol zu erfahren, welche in der ursprünglich abgemessenen Phenollösung (25 ccm) vorhanden war.

3. Massanalytische Bestimmung nach J. Messinger und G. Vortmannn[1]).

Fügt man zu einer mässig erwärmten alkalischen Phenollösung einen Ueberschuss von Jod hinzu (8 At. Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Aetzkali gelöst), so fällt ein dunkelroter, nicht krystallinischer Niederschlag aus. Hierbei werden 6 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol verbraucht:

$$\begin{matrix}(H_3|C_6H_3O)\\ 3J|3J\end{matrix} = 3HJ + C_6H_3J_3O; \qquad \begin{matrix}3H|J\\ 3HO|Na\end{matrix} = 3H_2O + 3NaJ.$$

Kocht man den roten Niederschlag mit Kalilauge, so geht er mit rotbrauner Farbe in Lösung; verdünnte Schwefelsäure, im Ueberschusse zugesetzt, fällt dann aus dieser Lösung weisses, bei 154—156° schmelzendes 2, 4, 6 — Trijodphenol. Der rote Niederschlag ist nach Messinger und Vortmann Dijodphenoljod, $C_6H_3J_2 . OJ$, das durch Kalilauge in das stabilere, isomere Trijodphenol umgelagert wird:



rotes Dijodphenoljod — weisses 2, 4, 6 — Trijodphenol.

Ausführung[2]). Die Reaktion zwischen der alkalischen Phenollösung und Jod vollzieht sich in der Kälte recht langsam, erheblich rascher beim Erwärmen des Gemisches auf 50—60°.

Man versetzt die abgemessene wässerige Phenollösung (5—10 ccm), z. B. Destillat, in einem Kölbchen mit einer ebenfalls abgemessenen Menge $^1/_{10}$ n-Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion, erwärmt gelinde durch Eintauchen des Gefässes in Wasser von 60°, und fügt nun 10 bis 15 ccm mehr $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzu, als man von der $^1/_{10}$ n-Kalilauge genommen hat, bis also die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist; beim Umschütteln entsteht ein hochrot gefärbter Niederschlag. Nach dem Erkalten säuert man mit

---

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. **22**, 2312 (1889) und **23**, 2753 (1890). — Vergl. auch Kosel und Penny, Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie 17, 117 (1892).

[2]) Man verwende zur Uebung ein 0,5 bis 1 %iges Karbolwasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0047-5

verdünnter Sehwefelsäure an, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, 250 oder 500 ccm, filtriert einen aliquoten Teil, etwa 100 ccm, rasch ab und bestimmt in diesem Filtrat das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$ *n*-Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entsprechen 6 At. Jod 1 Mol. Phenol, also 1 Atom Jod $= \frac{C_6H_5OH}{6} = \frac{94{,}05}{6} =$ 15,675 Phenol. 1 000 ccm $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung, welche $^1/_{10}$ Gr.-Atom Jod gelöst enthalten, zeigen demnach 1,5675 g Phenol an.

Bemerkungen. Diese Bestimmung gibt nur dann befriedigende Werte, wenn auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron oder Kali kommen.

Bestimmung des Phenols im Harn.

Bei der Bestimmung des Phenols im Harn ist zu berücksichtigen, dass normaler Menschenharn, bei gemischter Kost, ungefähr 0,03 g Phenole (Phenol und besonders *p*-Kresol) in der in 24 Stunden gelassenen Menge enthält.

Bei verschiedenen Krankheiten mit reichlicher Fäulnis innerhalb des Organismus, z. B. bei gesteigerter Darmfäulnis, kann die Menge der Phenole und somit auch die der Aetherschwefelsäuren im Harn bedeutend vermehrt sein. Auch eine äusserliche Applikation von Karbolsäure, z. B. Waschen mit Karbolwasser, genügt schon, um eine Vermehrung der Phenolschwefelsäure des Harns zu bewirken.

Nachweis der Karbolsäure neben Anilin.

Anilin verhält sich gegen das Millonsche Reagens und gegen Bromwasser ähnlich wie die Karbolsäure. Beide Körper können aber leicht von einander getrennt werden, wenn die mit Kalilauge im starken Ueberschusse versetzte Flüssigkeit destilliert wird; hierbei geht nur Anilin über. — Anderseits nimmt aus der mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit Aether nur die Karbolsäure auf; diesen Aetherauszug lässt man freiwillig eindunsten und untersucht einen bleibenden Rückstand auf Karbolsäure.

Chloroform, $CHCl_3$.

Verhalten im menschlichen Organismus. Beim Einatmen von Chloroform geht dieses aus der Atemluft zunächst ins Blutplasma und von hier aus in die roten Blutkörperchen über, in welchen es in relativ grossen Mengen aufgespeichert werden kann. Beim Durchleiten von Luft wird das Chloroform aus dem Blute völlig wieder ausgetrieben. Nach Pohl (vgl. R. Kobert, Intoxikationen) vermag Blut 0,62 % Chloroform zu binden. Drei Viertel dieser Menge sitzt in den roten Blutkörperchen. Auf der Höhe der ungefährlichen Chloroformnarkose betrug der Chloroformgehalt des Blutes nur 0,035 %. — Die Resorption des Chloroforms erfolgt von allen Körperstellen aus. Infolge der Reizwirkung auf die Schleimhäute der Respirationswege erklären sich einige der Störungen, welche zu Beginn der Chloroformnarkose vorkommen können, wie Husten, Speichelfluss, reflektorische Atmungs- und Herzschlagverlangsamung. Die Gefässe überlebender Organe werden durch Chloroform schon in kleinen Dosen durch Lähmung erweitert. Entsprechend der Lähmung des Gehirns sinkt der Blutdruck; auch das Herz arbeitet schwächer und langsamer. — Von verschiedenen Forschern ist die Einwirkung des eingeatmeten Chloroforms auf den Stoffwechsel des Menschen und der Tiere untersucht worden. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass der Harn nach

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0048-1
DFG

länger dauernder Chloroformnarkose, infolge des vermehrten Eiweisszerfalls, eine Steigerung der Stickstoffausscheidung zeigt; ferner ist der neutrale Schwefel und der Chlorgehalt des Harns vermehrt. Die Steigerung des letzteren ist wohl, wenigstens zum Teil, auf die Umwandlung des Chloroforms in Chlorid zurückzuführen. Auch die Azidität des Harns ist stark vermehrt; endlich zeichnet sich der Chloroformharn durch einen hohen Gehalt an reduzierend wirkenden Substanzen aus. — Der gesteigerte Eiweisszerfall unter dem Einflusse der Chloroformnarkose bezieht sich nicht nur auf Vorratseiweiss, sondern auch auf Organeiweiss. So erklärt sich wohl die bei länger oder öfter wiederholter Narkose eintretende Degeneration der roten Blutkörperchen, der drüsigen Organe, des Herzens etc.

Chloroform wirkt als Antiseptikum. Bei geeigneter Konzentration des Chloroforms in der Luft oder in einer Flüssigkeit gelingt es, isolierte tierische und pflanzliche Zellen, wie Leukozyten, Flimmerzellen, Hefezellen, Algen, Sporen, zu lähmen, und zwar vorübergehend oder dauernd. So erklärt sich die Anwendung des Chloroformwassers, d. h. der etwa 1 % igen Lösung des Chloroforms in Wasser, als Antiseptikum. Will man z. B. Harn konservieren, so fügt man etwas Chloroform zu; ebenso wenn man Enzymwirkungen studieren, aber Bakterienwirkung ausschliessen will. Nicht alle Mikroben werden unter der Einwirkung des Chloroformwassers gelähmt oder abgetötet.

Verteilung des Chloroforms in der Leiche. Nach Untersuchungen von Pohl und Hans Meyer bieten die roten Blutkörperchen und die Gehirnsubstanz noch die grösste Wahrscheinlichkeit, Chloroform finden zu lassen. Der Magensaft enthält auch nach Inhalation etwas Chloroform, der Harn aber höchstens Spuren von unverändertem Chloroform. Nach der Chloroformnarkose von 15 Personen hat man 13 mal in deren Harn gar kein Chloroform und nur 2 mal Spuren gefunden.

Der Nachweis des Chloroforms als solches in der Leiche ist nach Kobert bisher überhaupt nur ausnahmsweise geglückt, da das Gift im menschlichen Organismus zum Teil in Chloride übergeführt, zum Teil mit der Expirationsluft schnell wieder ausgeatmet wird. Der Chloroformnachweis in der Einatmungsluft der Patienten gelingt in der Regel noch 24 Stunden nach der Narkose. Die Retention des Chloroforms soll nach Büdinger durch den Schleim der Respirationswege zustande kommen.

Nachweis des Chloroforms.

Chloroform geht mit Wasserdämpfen leicht über und findet sich daher in dem zuerst aufgesammelten Destillate vor. Bei Vorhandensein grösserer Mengen Chloroform, scheidet es sich im Destillate in Form schwerer, farbloser Oeltröpfchen aus; liegt nur wenig Chloroform vor, so bleibt es in der wässerigen Flüssigkeit gelöst, die dann den charakteristischen Geruch und süsslichen Geschmack des Chloroforms annimmt. Chloroform wird im Destillate durch die folgenden Reaktionen nachgewiesen, und zwar nehme man für den Nachweis die erst erhaltenen Fraktion.

1. Isonitrilreaktion. Erhitzt man eine chloroformhaltige Flüssigkeit mit 1 Tropfen Anilin und wenig wässeriger oder alkoholischer Kalilauge gelinde, so entsteht Phenylisonitril, C_6H_5NC, das an seinem durchdringenden, höchst widerlichen Geruche erkannt wird:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0049-0 DFG

$$\begin{array}{r|l|l} C_6H_5N & H_2 & \\ C & H & Cl_3 \\ 3(HO & K) & \end{array} = C_6H_5NC + 3H_2O + 3KCl.$$

Nach A. W. Hofmann lässt sich mit Hilfe dieser Probe 1 T. Chloroform, gelöst in 5000 bis 6000 Tl. Alkohol, noch mit grosser Sicherheit nachweisen.

Bemerkungen. Chloral, Bromal, Bromoform, Jodoform und Tetrachlorkohlenstoff geben ebenfalls die Isomtrilprobe.

Zu beachten ist ferner, dass beim Kochen von Anilin mit Kalilauge allein, also ohne Chloroform, ein eigenartiger Geruch auftritt, der freilich mit dem höchst widerwärtigen Geruch des Phenylisonitrils nicht gut verwechselt werden kann. In zweifelhaften Fällen stelle man eine Kontrollprobe an, indem man wenig Wasser mit einem Tropfen Anilin, einer Spur Chloroform und Kalilauge erwärmt und dann den hierbei auftretenden Geruch mit dem fraglichen Geruche der eigentlichen Probe vergleicht.

2. Resorcinreaktion von Schwarz[1]). Löst man wenig Resorcin, $C_6H_4(OH)_2(1,3)$, etwa 0,1 g, in 2 ccm Wasser auf, fügt einige Tropfen Natronlauge sowie eine chloroformhaltige Flüssigkeit zu und erwärmt dieses Gemisch zum Sieden, so färbt es sich gelbrot und zeigt, selbst bei starker Verdünnung, eine schöne gelbgrüne Fluoreszenz.

Chloral, Bromal, Bromoform und Jodoform geben die gleiche Reaktion.

3. Naphtolreaktion von Lustgarten[2]). Löst man einige Centigramm α- oder β-Naphtol in 1 bis 2 ccm starker Kalilauge (1 : 2), erwärmt auf etwa 50° und fügt nun eine Chloroform enthaltende Flüssigkeit hinzu, so färbt sich das Gemisch blau; diese Färbung, die bei Verwendung von β-Naphtol weniger beständig ist, geht an der Luft erst in Grün, dann in Braun über. — Beim Ansäuern der blauen Flüssigkeit fällt als ziegelroter Niederschlag ein Gemenge von Naphtol und einem roten Farbstoff aus.

Chloral, Bromal, Bromoform und Jodoform geben ebenfalls die Lustgartensche Naphtholreaktion.

4. Cyanreaktion. Man erhitzt das auf Chloroform zu prüfende Destillat in einer geschlossenen Glasröhre (Druckröhre) mit wenig festem Chlorammonium und alkoholischer Kalilauge einige Stunden im kochenden Wasserbade und prüft dann den Röhreninhalt mit Hilfe der Berlinerblaureaktion auf Blausäure; kann diese nachgewiesen werden, so hat das untersuchte Destillat Chloroform enthalten. — Unter den angegebenen Bedingungen wird aus dem Chloroform Cyankalium gebildet:

$$\alpha.\ \begin{array}{l|l} CH & Cl_3 \\ (N & H_3) \end{array} + \begin{array}{l} 3K \\ OH \end{array} = CNH + 3KCl + 3H_2O. \qquad \beta.\ \begin{array}{l|l} CN & H \\ K & OH \end{array} = CNK + H_2O.$$

5. Reduktionsproben. a. Mit Fehlingscher Lösung. Eine wässerige Chloroformlösung scheidet aus Fehlingscher Lösung beim Erwärmen einen roten Niederschlag von Kupferoxydul ab.

[1]) Schwarz, Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chem. 27, 668.

[2]) Lustgarten, Monatshefte f. Chemie 3, 715 (1882).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0050-1
DFG

b. Erwärmt man ein Gemisch aus Silbernitratlösung, überschüssigem Ammoniak und wässeriger Chloroformlösung, so scheidet sich schwarzes metallisches Silber aus.

Diese Reduktionsproben sind selbstverständlich für Chloroform nicht charakteristisch, da ja viele flüchtige organische Stoffe, wie Ameisensäure und Aldehyde, die unter Umständen auch in Destillaten von Leichenteilen vorkommen können, die Fehlingsche Lösung und eine ammoniakalische Silbernitratlösung ebenfalls reduzieren.

Quantitative Bestimmung des Chloroforms in Leichenteilen nach Ludwig — B. Fischer [1]).

Eine abgewogene Menge der betreffenden Leichenteile wird mit Wasser angerührt und so lange destilliert, bis man sicher sein kann, dass alles Chloroform übergegangen ist, d. h. bis eine kleine Probe des zuletzt aufgesammelten Destillates die Isonitrilprobe nicht mehr gibt. Das Destillat wird zur Bindung etwa vorhandener, freier Salzsäure mit einer Spur Calciumkarbonat versetzt, dann wird durch diese Flüssigkeit, unter Erwärmen auf etwa 60°, ein Strom gewaschener Luft gesaugt, diese durch ein lebhaft glühendes Verbrennungsrohr geleitet, und die hierbei entstandenen Verbrennungsprodukte in einer Silbernitratlösung, die mit Salpetersäure angesäuert ist, aufgefangen; das hierbei gefällte Chlorsilber (N) gelangt zur Wägung.

Berechnung: $3\ AgCl : CHCl_3 = N : x$.

Diese Bestimmung beruht darauf, dass Chloroform beim Erhitzen mit Wasserdampf auf über 200° in Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Ameisensäure zerfällt:

$$CHCl_3 + H_2O = CO + 3\,HCl \text{ und } CHCl_3 + 2\,H_2O = HCOOH + 3\,HCl.$$

In einer Reihe blinder Versuche hat B. Fischer (a. a. O.) gezeigt, dass Magen, Mageninhalt und Blut nicht chloroformierter Personen unter diesen Umständen keine flüchtigen Chlorverbindungen geben. Nach dieser Methode fand B. Fischer in der Leiche eines Arbeiters, der während der Chloroformnarkose verstorben war, die folgenden Mengen Chloroform:

In 985 g Magen samt Inhalt und Teilen des Darms	0,1 g	Chloroform
« 780 g Lunge, Blut aus dem Herzen	0,055 g	«
« 445 g Teilen von Milz, Niere, Leber	Spuren	«
« 480 g Gehirn	0,07 g	«

Die Hauptmenge des Chloroforms hat sich also in der Gehirnmasse und im Blut vorgefunden.

Chloralhydrat, $CCl_3 - C\begin{cases} H \\ OH \\ OH \end{cases}$, destilliert aus einer, mit Weinsäure angesäuerten, wässerigen Lösung nur sehr langsam mit den Wasserdämpfen über; es ist daher ein längeres Destillieren notwendig, um eine erheblichere Menge Chloralhydrat überzutreiben. Im Destillate findet sich Chloralhydrat als solches vor.

[1]) Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1895.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0051-6
DFG

Nachweis des Chloralhydrats.

Chloralhydrat gibt dieselben Reaktionen wie das Chloroform, also die Isonitril-, Resorcin- und die Lustgartensche α-Naphtolprobe, nur fehlt dem chloralhydrathaltigen Destillat der charakteristische Chloroformgeruch, der freilich in stark verdünnten wässerigen Chloroformlösungen sich kaum bemerkbar macht. — Im Unterschiede zum Chloroform gibt Chloralhydrat die Aldehydreaktion mit Nesslers Reagens. Man versetzt das zu prüfende Destillat mit einigen Tropfen Nesslerschem Reagens und schüttelt um; ist das Destillat chloralhydrathaltig, so entsteht jetzt ein gelbroter, nach einiger Zeit schmutzig gelbgrün werdender Niederschlag. (Jaworowski[1]). — Eine andere, von Jaworowski angegebene Probe auf Chloralhydrat besteht darin, dass man einige ccm der zu prüfenden Lösung mit 0,2 bis 0,3 g festem Natriumthiosulfat einige Zeit zum Sieden erhitzt; bei Anwesenheit von Chloralhydrat färbt sich die Flüssigkeit ziegelrot, wird trübe, aber auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge klar und braunrot.

Liegt nicht zu wenig Chloralhydrat vor, so kann es auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man das erhaltene Destillat mit etwas gebrannter Magnesia versetzt und dieses Gemisch etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln erhitzt; vorhandenes Chloralhydrat wird hierbei nach der folgenden Gleichung gespalten:

$$2\,CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + MgO = 2\,CHCl_3 + (HCOO)_2Mg + H_2O.$$

Man sucht nun die beiden Bestandteile der Reaktion, das Chloroform und die Ameisensäure nachzuweisen, indem man einige ccm von der Flüssigkeit abdestilliert und das Destillat mit Hilfe der Isonitril-, Resorcin- und Naphtolprobe auf Chloroform prüft. Den hierbei bleibenden Destillationsrückstand filtriert man ab, dampft das Filtrat auf wenige ccm ein und teilt diese in zwei Teile. —

Den einen Teil erwärmt man mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung; bei Vorhandensein von Ameisensäure wird weisses Quecksilberchlorür gefällt:

$$2(HgCl|Cl)|(H|COO)_2|Mg|2(Cl|HgCl) = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2 + MgCl_2 + Hg_2Cl_2.$$

Den anderen Teil erwärmt man mit Silbernitratlösung, aus welcher bei Anwesenheit von Ameisensäure metallisches Silber als schwarzer Niederschlag gefällt wird:

$$2Ag|(H|NO_3)|COO)_2|Mg|2NO_3|Ag = 2Ag + 2NO_3H + 2CO_2 + (NO_3)_2Mg + 2Ag.$$

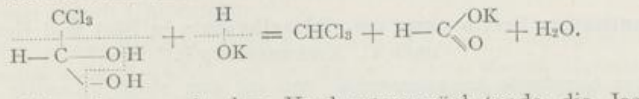
Nachweis von Chloralhydrat in einem Pulvergemisch und in einer wässerigen Flüssigkeit.

Ein Pulver zieht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser kalt aus, filtriert ab, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus und lässt die

[1]) Pharmazeutische Zeitung für Russland 33, 373 und Zeitschr. f. analytische Chemie 37, 60 (1898).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0052-2 DFG

ätherischen Auszüge in einer flachen Schale oder auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten. Bei Vorhandensein von Chloralhydrat zeigt der Verdunstungsrückstand den charakteristischen stechenden Geruch des Chloralhydrats, und gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Chloroform, das ebenfalls an seinem Geruche leicht erkannt wird:



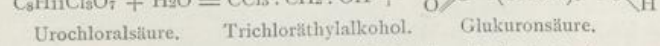
Man führe ferner mit dem Verdunstungsrückstande die Isonitril-, Resorcin- und α-Naptholreaktion, sowie die Probe mit dem Nesslerschen Reagens aus (s. oben).

Hat man eine wässerige Flüssigkeit, z. B. eine Arznei, auf einen Gehalt an Chloralhydrat zu untersuchen, so schüttele man sie, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, wiederholt mit Aether aus, verdunste die Aetherauszüge und untersuche die Verdunstungsrückstände in der oben angegebenen Weise.

Bemerkungen. Reines Chloralhydrat bildet trockene, luftbeständige, farblose, durchsichtige Krystalle von stechendem Geruche und schwach bitterem, ätzendem Geschmacke; es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, langsam in 5 Teilen Chloroform. Schmelzpunkt 58°.

Wirkung und Schicksal im menschlichen Organismus. Chloralhydrat verursacht bei lokaler Applikation starke Reizungserscheinungen. Per os eingegeben, reizt es häufig den Magen. In das Blut übergegangen, lähmt es ähnlich wie Chloroform, meist ohne merkbare vorhergehende Reizung, das Gehirn, Rükkenmark, verlängerte Mark und das Herz. Die Gefässe werden gelähmt, der Blutdruck daher stark herabgesetzt. Der Tod erfolgt bei eben tödlicher Dose durch Beeinträchtigung der Zirkulation und Respiration, unter starker Verminderung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe. Nach Untersuchungen von H. Meyer beruht die narkotische Wirkung des Chloralhydrats, wie bei allen Stoffen der Alkohol- und Chloroformgruppe, auf der Affinität des Giftes zu den Lipoiden den fettartigen Bestandteilen des Nervensystems. Wie das Chloroform wird auch das Chloralhydrat im Blute besonders von den roten Blutkörperchen gebunden; später findet es sich in unveränderter Form am reichlichsten in den Zellen des Gehirns und Rückenmarkes (Kobert, Intoxikationen).

Eine sehr kleine Menge des per os eingeführten Chloralhydrates geht als solches in den Harn über; der grössere Teil desselben wird nach Untersuchungen von v. Mering und Musculus[1]) im Organismus in eine gepaarte Glukuronsäure, die Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$, umgewandelt, die als solche mit dem Harn ausgeschieden wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt diese gepaarte Säure unter Aufnahme von Wasser in Trichloräthylalkohol und in die freie, rechtsdrehende Glukuronsäure:



Urochloralsäure. Trichloräthylalkohol. Glukuronsäure.

Urochloralsäure muss demnach als Trichloräthylglukuronsäure aufgefasst werden. Sie krystallisiert, reduziert in der Wärme Silberlösung sowie al-

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 8, 662 (1875), sowie von Mering, ebenda 15, 1019 (1882).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0053-8 DFG

kalische Kupfer- und Wismutlösung. Der Chloralharn verhält sich also in mancher Hinsicht ähnlich wie der Zuckerharn, nur ist er im Unterschied zu diesem stark linksdrehend. — Das Verhalten des Chloralhydrats im menschlichen Organismus ist insofern höchst bemerkenswert, als hierbei ein Aldehyd, das Chloral, zum zugehörigen primären Alkohol, dem Trichloräthylalkohol, reduziert wird.

Quantitative Bestimmung des Chloralhydrats in Blut und Geweben nach C. Archangelsky [1]).

Das betreffende Ausgangsmaterial wird mit dem gleichen Gewicht 20 %iger Phosphorsäure 12—20 Stunden lang destilliert; ist das Destillat trübe oder gelb gefärbt, so wird die Destillation wiederholt. Das Destillat wird hierauf, behufs vollständiger Spaltung des Chloralhydrats in Chloroform und Ameisensäure, mit 50 ccm Natronlauge versetzt, dann auf dem Wasserbade bis auf etwa 20 ccm eingeengt. Hierauf wird genau neutralisiert und mit überschüssiger Quecksilberchloridlösung etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; das gefällte Quecksilberchlorür wird schliesslich gewogen. Bei Zusatz bekannter Mengen Chloralhydrat zu Blut und Organen ergab das Verfahren befriedigende Werte. Mittels dieser Methode hat Archangelsky ermittelt, dass sich Chloralhydrat im Blute nicht gleichmässig verteilt und in erster Linie in den Blutkörperchen enthalten ist. Im Gehirn ist zu Beginn der Narkose weniger Chloralhydrat vorhanden als im Blut; hält aber die Narkose längere Zeit an, so wird das Gehirn prozentuell chloralreicher als das Blut. Ferner hat Archangelsky die Menge Chloralhydrat bestimmt, die im Blut vorhanden sein muss, wenn Narkose eintreten soll; beim Hunde muss 0,03—0,05 % Chloralhydrat im Blute enthalten sein; bei einem Gehalt des Blutes von 0,12 % trat Respirationsstillstand ein.

Jodoform, CHJ_3, bildet glänzende, hexagonale Blättchen oder Tafeln, oder ein mehr oder minder feines, krystallinisches Pulver von zitronengelber Farbe und von durchdringendem, etwas safranartigem Geruche. Schmelzpunkt annähernd 120 °. Es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 T. kaltem, in ungefähr 10 T. siedendem Weingeist und in 6 T. Aether; auch von Chloroform wird es reichlich gelöst.

Nachweis des Jodoforms.

Jodoform destilliert mit Wasserdämpfen ziemlich leicht über und liefert ein milchig trübes Destillat von charakteristischem Geruche. — Zum sicheren Nachweis des Jodoforms schüttelt man das aufgesammelte Destillat mit Aether aus und lässt den Aetherauszug freiwillig verdunsten. Liegen mehr als Spuren von Jodoform vor, so hinterbleibt dieses bei der Verdunstung der Aetherlösung in Form mikroskopisch kleiner, gelblich gefärbter, hexagonaler Blättchen. Zur weiteren Identifizierung mit Jodoform löst man den Verdunstungsrückstand, falls er jodoformähnlich riecht, in wenig warmem, absolutem Alkohol auf und führt mit dieser Lösung die folgenden Reaktionen aus:

Reaktion von Lustgarten [2]). In einem kleineren, engen Reagensglase erhitzt man sehr wenig Phenolkaliumlösung, d. i. eine Auflösung von krystallisiertem Phenol in Kalilauge, mit 2 bis 3

[1]) Arch. f. experimentelle Patholog. und Pharmakolog. 46, 347 (1901).
[2]) Monatshefte f. Chemie 3, 715 (1882).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0054-4
DFG

Tropfen der alkoholischen Lösung des Verdunstungsrückstandes ganz gelinde über kleiner Flamme. Bei Anwesenheit von Jodoform bildet sich am Boden des Reagensglases ein roter Beschlag, der in einigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminroter Farbe löslich ist.

Man führe ferner die Probe mit Resorcin und die Isonitrilprobe aus (vergl. Chloroform).

Nitrobenzol.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, gehört zu den stark giftig wirkenden Substanzen. Beim Menschen ist der Tod schon nach Einnahme sehr kleiner Mengen Nitrobenzol eingetreten. In der Literatur sind verschiedene Fälle beschrieben, die nach innerlicher Aufnahme von 20, ja sogar von nur 7—8 Tropfen des Giftes tödlich verliefen. Freilich ist andrerseits nach viel grösseren Gaben völlige Wiederherstellung von der Vergiftung beobachtet worden. Auch durch Einatmen von Nitrobenzoldampf sind schon Vergiftungen mit tödlichem Ausgange zustande gekommen. Nitrobenzol hat in den letzten Jahren besonders als Abortivmittel eine gewisse Rolle gespielt. — Nitrobenzol ist ein Blutgift, indem es verändernd auf das Blut einwirkt; dieses nimmt, unter Gestaltsveränderung und Lösung der roten Blutkörperchen, eine schokoladebraune Farbe an. Das Blut verliert dabei die Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen. Der Sauerstoffgehalt des Blutes von durch Nitrobenzol vergifteten Personen soll bis unter 1 % sinken können, wodurch Tod unter Erstickung herbeigeführt wird. Das Blut gesunder Personen enthält etwa 17 Volum-Prozente Sauerstoff. — Im Nitrobenzolblut scheint kein Methämoglobin vorhanden zu sein; bei der spektroskopischen Untersuchung eines derartigen Bluts ist neben den beiden Oxyhämoglobinstreifen noch ein besonderes, zwischen C und D gelegenes Absorptionsband gefunden worden (Fihlenescher Nitrobenzolstreifen). Wahrscheinlich eine Folge der schweren Löslichkeit ist für das Gift eine bestimmte Inkubationszeit notwendig, denn nach innerlicher Darreichung des Nitrobenzols bis zum Eintritt der Giftwirkung verstreichen in der Regel 2—3 Stunden. In einem Falle kam bei einer Frau, die zu Abortivzwecken 10 Tropfen Mirbanöl genommen hatte, erst 8 Stunden nach Einnahme des Giftes eine Giftwirkung zum Ausbruch, nämlich Bewusstlosigkeit und Cyanose.

Ausser der tiefgehenden Blutveränderung findet bei Nitrobenzolvergiftung noch eine Wirkung auf das Zentralnervensystem statt, die sich in Reizungs- und Lähmungserscheinungen äussert. (Vergl. R. Kobert, Intoxikationen).

Ein Teil des aufgenommenen Nitrobenzols geht in den Harn über; Anilin scheint im Organismus aus demselben nicht zu entstehen.

Hämoglobin oder Methämoglobin sind bei Nitrobenzolvergiftung im Menschenharn nur ausnahmsweise gefunden worden, wohl aber ein brauner Farbstoff. Der Nitrobenzolharn reduziert die Fehlingsche Lösung, ist nicht gärungsfähig und deutlich linksdrehend. Vielleicht handelt es sich hierbei um eine gepaarte Glukuronsäure.

Nachweis des Nitrobenzols.

Alle Organe und auch der Harn riechen bei Nitrobenzolvergiftung nach dem Gifte. Zum chemischen Nachweis desselben destilliert man die betreffenden Organe mit Wasser. Nitrobenzol destilliert hierbei ziemlich leicht über und scheidet sich im Destillate in Form von gelblich gefärbten, charakteristisch riechenden Oeltröpfchen aus, die im Wasser untersinken. Diese Oeltröpfchen werden, falls es möglich ist, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt — andernfalls mit dieser —, mit zwei oder drei Stückchen Zink oder wenig granuliertem Zinn und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0055-0 DFG

einigen ccm konzentrierter Salzsäure so lange tüchtig geschüttelt, bis der Geruch nach Nitrobenzol verschwunden ist. Dann wird die vom überschüssigen Metall abgegossene, saure Flüssigkeit mit Kalilauge im Ueberschusse versetzt und das hiedurch frei gewordene Anilin mit wenig Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung trennt man in einem Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit und lässt sie in einem Schälchen freiwillig eindunsten; hierbei bleibt das aus dem Nitrobenzol entstandene Anilin in Form von farblosen oder rötlich oder bräunlich gefärbten Oeltröpfchen zurück. Diese löst man unter Umschütteln in Wasser auf und weist dann in dieser Lösung das Anilin mit Chlorkalklösung und mit Hilfe der Isonitrilprobe nach (vergl. Anilin).

Erklärung der Reaktion.

Nitrobenzol wird unter den angegebenen Bedingungen durch den naszierenden Wasserstoff zu Anilin reduziert (α), das sich als Base mit der überschüssigen Salzsäure zu salzsaurem Anilin (β) verbindet. Aus diesem macht die zugesetzte Kalilauge die Anilinbase wieder frei (γ):

α) $C_6H_5 . N\begin{matrix}O_2\\2H\end{matrix}\Big|\begin{matrix}\\4H\end{matrix} = C_6H_5 . NH_2 + 2\,H_2O.$

β) $C_6H_5NH_2 + HCl = C_6H_5 . NH_2 . HCl.$ [1])

γ) $C_6H_5 . NH_2\Big|\begin{matrix}H\\(HO\end{matrix}\Big|\begin{matrix}Cl\\K)\end{matrix} = C_6H_5 . NH_2 + H_2O + KCl.$

Anilin. Giftwirkung. Anilin ist ein Gift von mässig starker Wirkung. Kleinere Hunde sterben nach Gaben von 1,5 bis 2 g Anilin, die im Laufe eines Tages gegeben werden. Für den Menschen ist die tödliche Dose noch nicht sicher festgestellt; 3 bis 4 g Anilin, auf einmal eingenommen, sollen schon sehr schwere Vergiftungserscheinungen hervorrufen. Die tödliche Dose liegt auf jeden Fall unter 25 g, denn an dieser Menge Anilin verstarb ein kräftiger Mann. — Auch durch Einatmen von Anilindämpfen können schwere, selbst tödliche Vergiftungen zustande kommen.

Anilin ist ein Blutgift, ein Methämoglobinbildner. Dass Oxyhämoglobin durch Anilin in Methämoglobin übergeführt wird, lässt sich im Reagenzglase ausführen, indem man Blut mit einer wässerigen Lösung von Anilin versetzt. Unter dem Einflusse des Anilins erleiden die roten Blutkörperchen eine Gestaltsveränderung und zerfallen zum Teil. Durch den Zerfall der roten Blutkörperchen tritt eine Verminderung des Gehalts des Blutes an disponiblem Sauerstoff ein, so dass dieser nur noch 5—10 Volumprozente beträgt, gegen 15—20 % unter normalen Verhältnissen. Bei, durch Anilin Vergifteten ist also die Zahl der roten Blutkörperchen stark vermindert, nicht aber die der weissen Blutzellen.

Nach Untersuchungen von R. v. Engelhardt soll Anilin im menschlichen

---

[1]) Wie das Ammoniak selbst verbinden sich auch die organischen Ammoniakbasen direkt mit Säure zu Salzen, indem der dreiwertige Stickstoff der freien Base in den Salzen fünfwertig wird:

$$C_6H_5-\overset{III}{N}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + HCl = C_6H_5-\overset{V}{N}\begin{matrix}H\\H\\H\\Cl\end{matrix}.$$

Anilin Salzsaures Anilin.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0056-5 DFG

Organismus z. T. in Anilinschwarz oder in eine diesem ähnliche, wasserunlösliche Verbindung umgewandelt werden, welche in Form schwarzblauer Körnchen in jedem Blutstropfen und im Harn auf der Höhe der Anilinvergiftung nachgewiesen werden kann. — Die Entgiftung erfolgt in der Weise, dass das Anilin im Organismus erst zu *p*-Amidophenol, $HO.C_6H_4.NH_2$ (1,4), oxydiert wird, das sich, wie alle Phenole, mit Schwefelsäure zu einer Aetherschwefelsäure, nämlich der *p*-Amidophenolschwefelsäure, $HO.SO_2.O.C_6H_4.NH_2$ (1,4) paart [1]), welche als Alkalisalz durch die Niere ausgeschieden wird und dann im Harn erscheint. Zum Teil wird das durch Oxydation des Anilins entstandene *p*-Amidophenol als gepaarte Glukuronsäure [2]) ausgeschieden. Auf der Bildung dieser gepaarten Säure beruht wohl das meist beobachtete Reduktionsvermögen des Anilinharns gegen Fehlingsche Lösung. — In schweren Fällen von Anilinvergiftung ist im Harn auch unverändertes Anilin aufgefunden worden. — Der Anilinharn ist meist stark dunkel gefärbt. Ausser den bereits angeführten Substanzen wurden im Harn bei Anilinvergiftung ein dunkler Farbstoff, ferner Hämoglobin, Methämoglobin und in reichlicherer Menge Urobilin nachgewiesen. (Vergl. R. Kobert, Intoxikationen.)

Nachweis des Anilins.

Als ziemlich schwache Base geht Anilin aus weinsaurer wässeriger Lösung mit den Wasserdämpfen zum Teil über, wenigstens in einer solchen Menge, dass es im Destillate mit Hilfe der untenstehenden Reaktionen nachgewiesen werden kann. Will man das Anilin aus irgend einem Untersuchungsmaterial zwecks einer quantitativen Bestimmung möglichst vollständig abdestillieren, so wird man das betreffende, mit Wasser angerührte Objekt mit Alkalilauge oder Natriumkarbonatlösung stark alkalisch machen und alsdann im Wasserdampfstrome destillieren. Da Anilin in etwa 30 Teilen Wasser von 15° löslich ist, können selbst erheblichere Mengen desselben im aufgesammelten Destillate gelöst bleiben. Nur wenn grössere Mengen Anilin vorhanden sind, kann es sich in der abdestillierten Flüssigkeit in Form von öligen Tröpfchen abscheiden. — Eine wässerige Anilinlösung, Anilinwasser, färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb. Im Destillate wird Anilin durch die folgenden Reaktionen erkannt:

1. Chlorkalkprobe. Man versetzt das Destillat tropfenweise mit wässeriger Chlorkalk- oder Natriumhypochloritlösung; bei Vorhandensein von Anilin nimmt das Destillat eine violettblaue oder mehr purpurviolette Färbung an, die allmählich in ein schmutziges Rot übergeht. Fügt man jetzt wenig einer verdünnten, mit etwas Ammoniak versetzten wässerigen Phenollösung hinzu, so

---

[1]) Die Paarung erfolgt unter Abspaltung von Wasser:

$$H_2N.C_6H_4.\boxed{OH + H}O.SO_2.OH = H_2O + H_2N.C_6H_4.O.SO_2.OH.$$

[2]) Glukuronsäure, $C_6H_{10}O_7 = \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\!\!>C-(CH.OH)_4-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$, steht in naher Beziehung zur Glukose, bildet einen nicht krystallisierenden Syrup, der beim Kochen einer wässerigen Lösung zum Teil in sein schön krystallisierendes inneres Anhydrid, das Glukuron, $C_6H_8O_6$, übergeht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0057-1
DFG

färbt sich das Gemisch schön blau. Die blaue Farbe ist recht beständig. Empfindlichkeit: 1 : 66000 [1]).

2. Isonitrilprobe. Beim Erhitzen des Destillats mit einigen Tröpfchen Chloroform und Kalilauge tritt der widerliche Geruch des Phenylisonitrils auf, falls das Destillat Anilin enthält.

3. Bromwasser fällt einen fleischfarbenen Niederschlag aus, wenn das Destillat anilinhaltig ist. Empfindlichkeit: 1 : 66000.

4. Chromsäureprobe [2]). Verreibt man in einem Porzellanschälchen eine Spur reines, absolutes Anilin mit 4 bis 5 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und fügt ein Tröpfchen einer wässerigen Kaliumdichromatlösung hinzu, so nimmt das Gemisch nach einigen Minuten vom Rande her eine rein blaue Farbe an. Versetzt man das Gemisch mit 1 bis 2 Tropfen Wasser, so färbt es sich sofort tief blau. — Will man mit Hilfe dieser Reaktion das Destillat auf einen Anilingehalt untersuchen, so schüttele man es mit Aether aus, verdunste die Aetherlösung und prüfe einen zurückbleibenden öligen Rückstand in der angegebenen Weise.

Schwefelkohlenstoff, CS_2, bildet eine farblose, stark lichtbrechende, charakteristisch riechende Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig löslich ist; über die Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs in Wasser weichen die Angaben in der Literatur sehr von einander ab. 1 Liter Wasser löst bei 13—14° 2,03 g (Page), bei 15—16° 1,81 g (Chancel, Parmentier), 2—3 g (Ckindi), 3,5—4,52 g (Peligot) Schwefelkohlenstoff. — Mit absolutem Alkohol, mit Aether, ätherischen und fetten Oelen lässt sich Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnisse mischen.

Giftwirkung. Bei innerlicher Darreichung ist Schwefelkohlenstoff ein stark wirkendes Gift, und zwar ein Blutgift, indem es insbesondere den Zerfall der roten Blutkörperchen bewirkt. Auch beim Einatmen von Schwefelkohlenstoffdämpfen können schwere Vergiftungserscheinungen auftreten. — Nachdem man früher angenommen hatte, dass Schwefelkohlenstoff ein typischer Methämoglobinbildner wäre, haben Untersuchungen aus den letzten Jahren ergeben, dass diese Annahme nicht richtig war. Schwefelkohlenstoff ruft schwere Schädigungen der roten Blutkörperchen mit auftretender Hämolyse hervor; nach R. Kobert (Intoxikationen) wirkt es infolge seiner Lipoidlöslichkeit auf das Blut und das Zentralnervensystem schädigend ein. In einem ähnlichen Sinne hat sich vor kurzem E. Harmsen [3]) geäussert: Schwefelkohlenstoff ist ein starkes Blutgift, das eine Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen und des Hämoglobingehaltes derselben nebst Leukozytose [4]) bewirkt.

---

[1]) Man stelle den Versuch mit sehr wenig Anilin an; man löse z. B. ein Tröpfchen Anilin in 30 ccm Wasser und nehme für den Versuch nur 2 oder 3 ccm dieser stark verdünnten, wässerigen Anilinlösung.

[2]) Reaktion von F. Beissenhirtz, Ann. d. Chem. und Pharm. **87**, 376 (1853).

[3]) Vierteljahrsschrift f. gerichtliche Medizin etc. 30, 422 (1905).

[4]) Leukozytose nennt man eine vorübergehende Vermehrung der weissen Blutkörperchen (Leukozyten) in ihrem Verhältnis zur Anzahl der roten Blutkörperchen. Gegenüber dem normalen Verhältnis von ca. 350 roten zu 1 farblosen Blutkörperchen steigt dasselbe bei der Leukozytose bis 20 : 1 zugunsten der weissen Blutkörperchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0058-7
DFG

Nachweis des Schwefelkohlenstoffs.

Bei der Destillation geht Schwefelkohlenstoff mit den Dämpfen des Wassers verhältnismässig langsam über. Bei fraktionierter Destillation kann man daher auch die zweite und selbst die dritte Fraktion für den Nachweis von etwa vorhandenem Schwefelkohlenstoff verwenden. Löst man beispielsweise 2 Tröpfchen Schwefelkohlenstoff in 100 ccm Wasser auf und destilliert 40 ccm davon ab, so kann man auch noch in den weiteren 10 ccm Destillat deutlich Schwefelkohlenstoff nachweisen. Geringere Mengen derselben bleiben in dem wässerigen Destillat gelöst. Eine derartige wässerige Lösung riecht nicht stark nach Schwefelkohlenstoff. In dem Destillate erkennt man den Schwefelkohlenstoff durch die folgenden Reaktionen:

1. Versetzt man eine Schwefelkohlenstoff enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung, so entsteht weder ein Niederschlag, noch macht sich eine Färbung bemerkbar (Unterschied von Schwefelwasserstoff); fügt man aber Kalilauge im Ueberschusse hinzu und erhitzt zum Sieden, so wird schwarzes Bleisulfid gefällt. Sehr empfindliche Probe.

2. Rhodanreaktion. Kocht man eine wässerige Schwefelkohlenstofflösung einige Minuten mit starkem Ammoniak und Alkohol, so entsteht neben Schwefelammonium Rhodanammonium, $NCSNH_4$. Dampft man die entstandene Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 1 ccm ein und säuert mit verdünnter Salzsäure an, so färbt sie sich mit einem Tropfen Eisenchloridlösung rot. — Durch diese Probe lassen sich noch Spuren von Schwefelkohlenstoff, z. B. 0,05 g in 1 ccm Wasser, sicher nachweisen.

Erklärung der Reaktion.

$$\alpha.\quad NH_3 + \begin{matrix}(CS & |S)\\ (NH & |H_2)\end{matrix} + 2NH_3 = C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown S-NH_4\end{matrix} + (NH_4)_2S.$$

$$\beta.\quad 3CNS\begin{matrix}|NH_4\\ |Cl_3\end{matrix} = (CNS)_3Fe + 3(NH_4)Cl.$$
$$\quad\quad\ \ Fe$$

3. Xanthogenreaktion. Man schüttelt einige ccm des fraglichen Destillats mit dem dreifachen Volumen einer gesättigten Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol einige Minuten gut durch, säuert dann mit Essigsäure schwach an und fügt 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung hinzu; bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Destillate entsteht zunächst ein braunschwarzer Niederschlag, der sich alsbald in gelbe Flocken von xanthogensaurem Kupferoxydul, $CS(SCu)(OC_2H_5)$, umwandelt. Oder man versetzt nach Vitali das alkalische Reaktionsprodukt mit wenig festem Ammoniummolybdat und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei dann eine auftretende Rotfärbung Schwefelkohlenstoff anzeigt.

Erklärung der Reaktion.

Schwefelkohlenstoff wird durch alkoholisches Kali, das wie Kaliumalkoholat C_2H_5-OK wirkt, in xanthogensaures Kalium übergeführt:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0059-5

$$S=C=S+\overset{K}{OC_2H_5}=\left(S=C\begin{cases}SK\\OC_2H_5.\end{cases}\right)$$

Dieses gibt mit Cuprisalzen zunächst eine schwarzbraune Fällung von xanthogensaurem Kupferoxyd:

$$2\left(S=C\begin{cases}OC_2H_5\\SK\end{cases}\right)+CuSO_4=\left(S=C\begin{cases}OC_2H_5\\S-\end{cases}\right)_2\overset{II}{Cu}+K_2SO_4,$$

das dann in xanthogensaures Kupferoxydul und Aethylxanthangendisulfid zerfällt:

$$\begin{matrix}S=C\begin{cases}OC_2H_5\\S\end{cases}\\S=C\begin{cases}S\\OC_2H_5\end{cases}\end{matrix}>\overset{|}{Cu}+Cu\begin{cases}C_2H_5O\\S\\S\\C_2H_5O\end{cases}\begin{matrix}C=S\\C=S\end{matrix}=\begin{matrix}S=C\begin{cases}OC_2H_5\\S\end{cases}\\S-C\begin{cases}S\\OC_2H_5\end{cases}\end{matrix}+2\left(S=C\begin{cases}OC_2H_5\\I.\\SCu\end{cases}\right).$$

Xanthogensaures Kupferoxyd — Aethylxanthogendisulfid — Xanthogensaures Kupferoxydul

Quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffdampfes in der Luft.

Durch Einatmen von schwefelkohlenstoffhaltiger Luft sind wiederholt chronische Vergiftungen zustande gekommen, und zwar wurden bisher meist Arbeiter in Kautschukfabriken davon betroffen. Man hat daher von verschiedenen Seiten die Grenze zu ermitteln versucht, bei welcher der Gehalt der Luft an Schwefelkohlenstoff noch nicht schädigend auf die Gesundheit von Personen wirkt. Ein Gehalt von 0,5 bis 0,8 mg Schwefelkohlenstoff im Liter der eingeatmeten Luft bleibt ohne schädliche Folgen, ein solcher von 1,3 mg im Liter bereitet nach mehreren Stunden leichte Beschwerden. Bei 3,4 mg CS_2 im Liter stellen sich die Beschwerden nach etwa $^1/_2$ Stunde und bei 6 mg schon nach 20 Minuten ein; 10 mg im Liter machen bereits Lähmungserscheinungen und mehrtägige Nachwirkungen. Nach den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen muss man die gerade noch schädliche Grenze für Personen, die sich oft wochenlang in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Atmosphäre aufhalten müssen, auf unter 3 mg Schwefelkohlenstoff im Liter Luft ansetzen. Auf jeden Fall darf in Fabrikräumen, in welchen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, dieser Höchstgehalt von 3 mg CS_2 im Liter Luft unter keinen Umständen überschritten werden. In Gummifabriken soll in der Tat die Luft manchmal 2,5—3 mg CS_2, im Liter enthalten. Da durch den Versuch festgestellt werden konnte, dass von dem eingeatmeten Gift 93—96 % unverändert mit der Exspirationsluft wieder entweichen, so berechnet sich eine ausserordentlich kleine Menge Schwefelkohlenstoff als Ursache der Vergiftungserscheinungen.

Ausführung der Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffdampfes in der Luft wird in der Weise ausgeführt, dass man 10 bis 20 Liter der die Dämpfe enthaltenden Luft durch gesättigte alkoholische Kalilauge, die sich in einer Péligotschen Kugelröhre befindet, hindurchführt, wodurch der vorhandene Schwefelkohlenstoff quantitativ als xanthogensaures Kalium (s. oben) gebunden wird. — Nach beendigtem Durchleiten der Luft verdünnt man den Inhalt der Péligotschen Röhre mit 96 %igem Alkohol auf ein bestimmtes Volumen, etwa auf 50 ccm, misst eine aliquote Menge hiervon ab, fügt Wasser hinzu, säuert mit Essigsäure schwach an, entfernt den Säureüberschuss mit Natriumbikarbonat und lässt, nach Zusatz von empfindlicher Stärkelösung, aus einer Bürette $^1/_{10}$ n-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufliessen.

Das Jod führt das xanthogensaure Kalium nach der folgenden Gleichung (I) im wesentlichen in Aethylxanthogendisulfid über:

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0060-6
DFG

$$\text{I.}\quad J_2 + \begin{matrix} K\,S-CS-OC_2H_5 \\ K\,S-CS-OC_2H_5 \end{matrix} = 2KJ + \begin{matrix} S-CS-OC_2H_5 \\ | \\ S-CS-OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Nach E. Rupp und L. Krauss[1]) wirkt Jod auf xanthogensaures Kalium auch im Sinne der folgenden Gleichung (II) ein:

$$\text{II.}\quad 2CS\begin{matrix}/OC_2H_5 \\ \backslash SK\end{matrix} + H_2O + J_2 = CS\begin{matrix}/SK \\ \backslash KS\end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2HJ + S.$$

Wie aus den beiden Gleichungen I und II ersichtlich ist, beanspruchen die beiden Reaktionen die gleiche Menge Jod, nämlich auf 2 Mol. Xanthogenat je 2 Atome Jod. Das Jodbindungsvermögen wird also durch diesen Doppelprozess in keiner Weise beeinflusst, so dass er sich zur quantitativen Ermittelung von Xanthogenaten verwerten lässt.

Nach den aufgestellten Gleichungen entsprechen 1000 ccm $^1/_{10}$ *n*-Jodlösung, welche $^1/_{10}$ Grammatom Jod gelöst enthalten, $^1/_{10}$ CS_2 g = 7,6 g CS_2.

Schicksal des Alkohols im menschlichen Organismus.

Aethyl-alkohol.

Der Alkohol, C_2H_5OH, wird von den verschiedensten Applikationsstellen aus sehr rasch aufgenommen, besonders leicht vom nüchternen Magen. Von hier aus wird er reichlich resorbiert, während eine Resorption von nicht flüchtigen, wässerigen Flüssigkeiten vom Magen aus sonst so gut wie nicht erfolgt. Der resorbierte Alkohol gelangt ins Blut und verteilt sich an alle Organe (vergl. Chloralhydrat). Nach Versuchen an Hunden, Füllen und erwachsenen Pferden (vergl. Kobert, Intoxikationen) beträgt der Gehalt des Blutes an Alkohol bei tiefster Narkose 0,72 %; aber schon bei 0,12 % ist Benommenheit vorhanden. Die Ansicht der Toxikologen geht auseinander in der Frage, ob bei einer akuten Alkoholvergiftung die Verteilung des Alkohols im Körper eine gleichmässige sei, oder ob der Alkoholgehalt des Gehirns grösser sei als der anderer Organe. Die letztere Annahme findet durch die chemische Analyse der Organe eines an akuter Alkoholvergiftung gestorbenen Mannes eine Stütze. Die Leber dieses Mannes enthielt 0,21 %, das Gehirn 0,47 % und das Blut 0,33 % Alkohol. Diese Zahlen werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Gehirn den Alkohol bindet. Aber auch die roten Blutkörperchen binden den Alkohol gerade so wie andere Narkotika.

Die Unsicherheit, die früher über das weitere Schicksal des Alkohols im Organismus bestanden hat, ist jetzt durch eine Reihe eingehender Untersuchungen endgültig geklärt. Diese Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Haut gar nichts, durch die Niere höchstens 1—1,5 % und durch die Lunge 1,6—2 % des aufgenommenen Alkohols unverändert weggehen. Strassmann fand die Ausscheidung durch die Lunge etwas höher, zu 5—6 %, die durch die Niere zu 1,0—2,5 %. — Die ganze übrige Alkoholmenge wird im menschlichen Organismus verbrannt, also zu Kohlensäure und Wasser oxydiert.

B. Fischer fand in den Leichenteilen eines Mannes, der höchst wahrscheinlich infolge Genusses allzugrosser Mengen Branntwein gestorben war, die folgenden Mengen Alkohol:

In 2720 g Magen und Darminhalt	30,6 g	Alkohol
« 2070 g Herz, Lunge, Blut	10,9 g	«
« 1820 g Leber, Niere	7,8 g	«
« 1365 g Gehirn	4,8 g	«

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 35, 4157 (1902).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0061-2 DFG

Nachweis des Aethylalkohols.

Der Aethylalkohol — Weingeist — geht mit Wasserdämpfen leicht über und findet sich daher in den ersten Anteilen des Destillats vor. Falls nicht sehr geringe Mengen vorliegen, gibt sich der Alkohol im Destillate durch seinen Geruch zu erkennen. — Mit dem Destillate führe man die folgenden Reaktionen aus:

Fig. 9.

Jodoformkristalle, erhalten aus 0,1 g Weingeist in 5 ccm einer Mischung von Wasser, Jod-Jodkalium und Kalilauge.

1. Die Liebensche Jodoformprobe[1]). Man erwärmt die auf Alkohol zu prüfende Flüssigkeit gelinde, auf etwa 40—50°, fügt einige ccm wässerige Jod-Jodkaliumlösung oder ein Kryställchen Jod sowie soviel Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit noch deutlich gelb bis schwach bräunlich gefärbt erscheint; bei Vorhandensein von Alkohol scheidet sich sofort oder während des Erkaltens ein gelblichweisser oder zitronengelber Niederschlag von Jodoform aus. Bei Spuren von Alkohol erfolgt die Ausscheidung des Jodoforms erst bei längerem Stehen. Besonders das sich langsam ausscheidende Jodoform krystallisiert schön in sechsseitigen Täfelchen und sechsstrahligen Sternen (vergl. Abbild. 9).

Bemerkungen. Die Liebensche Jodoformprobe ist zwar sehr empfindlich, aber für Aethylalkohol nicht charakteristisch, denn auch andere primäre Alkohole, ausgenommen der Methylalkohol, sowie manche sekundären Alkohole, ferner Aldehyde, Ketone, Essigäther, Acetessigester, Milchsäure u. a. geben mit Jod und Kalilauge ebenfalls Jodoform. Die Jodoformreaktion findet vielleicht in der folgenden Weise ihre richtige Erklärung: Das nach Gleichung α aus Jod und Kalilauge entstehende unterjodigsaure Kalium (JOK) oxydiert den Alkohol zu Acetaldehyd (β) und wirkt auf diesen nach γ jodierend. Der so gebildete Trijodacetaldehyd wird schliesslich durch die überschüssige Alkalilauge nach δ gespalten:

α. $\begin{matrix} K|OH \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} H|OK \\ J \end{matrix} = KJ + H_2O + JOK.$

β. $CH_3-C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O\,H \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ H \\ \\ \end{matrix} + (O\,JK) = CH_3 . C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} + H_2O + KJ.$

γ. $\begin{matrix} H_3|C-C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} \\ 3(KO|J \end{matrix} = 3KOH + CJ_3 . C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$

δ. $\begin{matrix} CJ_3-C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{matrix} \\ (H-OK) \end{matrix} = CHJ_3 + H-C\begin{matrix} O \\ \diagup\!\!\!\!\diagdown \\ OK. \end{matrix}$

2. Die Berthelotsche Probe. Schüttelt man eine weingeisthaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und etwa 5 ccm Natronlauge (10 %ig) bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs vom Benzoylchlorid tüchtig durch, so tritt der aromatische Geruch des Benzoësäureäthylesters auf:

[1]) Liebigs Ann. d. Chemie, Supplementbd. 7, 218.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0062-8
DFG

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ C_2H_5 \quad O \end{matrix}\Big| \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} K \\ OH \end{matrix} = C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + KCl + H_2O.$$

10 ccm eines 0,5%igen Alkohols lassen noch deutlich den Estergeruch erkennen.

3. Die Chromsäureprobe. Erwärmt man eine alkoholhaltige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und 1 bis 2 Tröpfchen einer sehr stark verdünnten Kaliumchromatlösung, so geht die ursprünglich gelbrote Farbe des Gemischs in Grün über und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. Diese Probe ist nicht eindeutig, da ausser Weingeist viele andere organische Substanzen, welche flüchtig und oxydierbar sind, die Chromsäure reduzieren.

Erklärung der Reaktion.

α. $\begin{matrix} CrO_4 \\ H_2 \end{matrix}\Big| \begin{matrix} K_2 \\ SO_4 \end{matrix} = SO_4K_2 + CrO_4H_2 (= CrO_3 + OH_2).$

β. $\begin{matrix} Cr \\ (Cr \\ 3SO_4 \end{matrix}\Big| \begin{matrix} O_3 \\ \\ H_2 \end{matrix}\Big| O_3) \longrightarrow = (SO_4)_3Cr_2 + 6OH_2 + 3CH_3 . C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$

$3CH_3 . C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ Acetaldehyd

4. Essigätherprobe. Erhitzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen weingeisthaltiger Flüssigkeit und konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur festen Natriumacetats, so macht sich der Geruch nach Essigäther bemerkbar:

α. $\begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_4H \end{matrix}\Big| \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} = (C_2H_5)SO_4H$ [1]) $+ H_2O.$

β. $CH_3 . \begin{matrix} COO \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big| \begin{matrix} Na \\ SO_4H \end{matrix} = CH_3 . COOC_2H_5 + SO_4NaH.$

5. Vitalische Reaktion. Einige ccm des fraglichen Destillats lässt man in einem Schälchen mit einem Stückchen festem Aetzkali und 3 Tröpfchen Schwefelkohlenstoff gut gemischt kalt stehen. Ist der überschüssige Schwefelkohlenstoff grösstenteils verdunstet, so fügt man einen Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1 : 10) hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an. War das Destillat alkoholhaltig, so tritt jetzt eine Rotfärbung des Gemischs auf. Bei dieser Probe wird zuerst xanthogensaures Kalium, $SC(OC_2H_5)(SK)$, gebildet, das dann mit dem Ammoniummolybdat die Rotfärbung gibt. 5%iger Alkohol gibt die Probe noch recht schön. — Acetaldehyd und Aceton geben eine ähnliche Färbung.

Aceton.

Aceton, $CH_3 . CO . CH_3$, findet sich als physiologischer Bestandteil, manchmal freilich nur in minimalen Spuren im Harn des gesunden Menschen vor. In vermehrter Menge, als pathologischer Bestandteil, hat man Aceton im menschlichen Harn bei verschiedenen Krankheiten aufgefunden, besonders beim Diabetes mellitus (Diabetische Acetonurie), bei anhaltendem hohem Fieber, bei Digestionsstörungen, bei schweren Formen von Karzinom (karzinomatöse Acetonurie)

---

[1]) Konstitutionsformel der Aethylschwefelsäure: $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\rangle S \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0063-4 DFG

u. a. — Endlich hat man Aceton bei verschiedenen Vergiftungen im Harn in erheblicherer Menge nachweisen können (toxische Acetonurie), nämlich bei Vergiftungen mit Phosphor, Kohlenoxyd, Atropin, Kurare, Antipyrin, Pyrodin, Schwefelsäure, mit Farnkrautextrakt, bei chronischer Bleivergiftung, ferner bei chronischem Morphinismus nach dem Aussetzen des Morphins. (Vergl. R. Kobert, Intoxikationen.)

Aceton ist kein Gift; ätzende Eigenschaften besitzt es nicht im mindesten. Von Menschen und Tieren werden innerlich erheblichere Dosen Aceton ohne jede Reaktion vertragen. Vielleicht besitzt Aceton sehr schwache narkotische Eigenschaften. Nach Archangelsky tritt bei Hunden Narkose ein, wenn das Blut 0,5 % davon enthält. Bei Kaninchen wirken schon weniger grosse Dosen narkotisch und schädigen Blut und Niere.

Das Destillat vom menschlichen Harn, aber auch dasjenige vom Blut und von verschiedenen Organen, Leber, Milz, Niere, Gehirn, enthält manchmal Aceton, oder richtiger gesagt, acetonähnliche Substanzen; besonders ist dies der Fall, wenn die Leichenteile schon in Verwesung übergegangen sind.

Aceton bildet eine wasserhelle, bei 56° siedende, neutral reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem, an Obst erinnernden Geruche; es ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und destilliert mit Wasserdämpfen leicht über.

Nachweis des Acetons.

1. Die Liebensche Jodoformprobe. Versetzt man eine acetonhaltige Flüssigkeit erst mit einigen ccm Jod-Jodkaliumlösung oder einem Kryställchen Jod, dann tropfenweise mit Kalilauge bis zur schwachen Gelbfärbung, so scheidet sich sofort, und zwar schon in der Kälte Jodoform als gelblichweisser, meist amorpher Niederschlag aus. — Im Unterschiede zum Alkohol gibt Aceton auch Jodoform, wenn man bei dieser Probe statt der Kali- oder Natronlauge wässeriges Ammoniak nimmt (Gunningsche Acetonprobe).

Acetaldehyd gibt wie Aceton mit Jod und Alkalilauge bereits in der Kälte und sofort Jodoform.

Bemerkung. Aus dem Aceton entsteht durch das unterjodigsaure Kalium (α) höchst wahrscheinlich erst Trijodaceton, $CH_3 . CO . CJ_3$ (β), das durch die Alkalilauge in Jodoform und essigsaures Kalium zerlegt wird (γ):

$$\alpha.\quad \begin{matrix} K|OH \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} H|OK \\ J \end{matrix} = KJ + H_2O + JOK.$$

$$\beta.\quad CH_3 . CO . \begin{matrix} C|H_3 \\ 3(J|OK) \end{matrix} = CH_3 . CO . CJ_3 + 3KOH.$$

$$\gamma.\quad CH_3 . CO . \begin{matrix} |CJ_3 \\ (KO|H) \end{matrix} = CH_3 . CO . OK + CHJ_3.$$

2. Die Legalsche Probe. Versetzt man eine acetonhaltige Flüssigkeit erst mit einigen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung, dann mit Kalilauge, so färbt sie sich je nach dem Acetongehalt rotgelb, rot oder rotbraun und beim Uebersättigen mit Essigsäure karmin- bis purpurrot; beim Erwärmen nimmt das Gemisch eine mehr violette Färbung an.

Alkohol gibt die Legalsche Probe nicht, wohl aber Acetaldehyd. Die durch Acetaldehyd bedingte Rotfärbung verblasst auf Zusatz von Essigsäure und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0064-9
DFG

geht beim Erhitzen in Grün über. — Nach Le Nobel kann beim Anstellen der Legalschen Probe statt der Kalilauge auch Ammoniak oder Ammoniumkarbonat genommen werden. Wenn unter diesen Bedingungen die Rotfärbung auch nur sehr langsam eintritt, so ist durch die Le Nobelsche Modifikation der Legalschen Probe eine Verwechslung des Acetons mit Acetaldehyd ausgeschlossen.

3. Die Penzoldtsche Probe. Man versetzt die auf Aceton zu prüfende Flüssigkeit mit einer heiss gesättigten und wieder erkalteten, wässerigen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4(NO_2)CHO(1,2)$ und mit wenig Natronlauge; bei Vorhandensein von Aceton färbt sich die Mischung erst gelb, dann grün, und nach etwa 10 bis 15 Minuten scheidet sich ein blauer Niederschlag von Indigo ab. — Um die Reaktion empfindlicher zu machen, schüttelt man den gebildeten Indigo mit Chloroform aus, das sich schön blau färbt.

4. Die Reynoldsche Probe beruht auf der Eigenschaft des Acetons, frisch gefälltes Quecksilberoxyd aufzulösen. Man versetzt das fragliche Destillat mit wenig Quecksilberchlorid und überschüssiger alkoholischer Kalilauge, schüttelt gut um, filtriert ab und überschichtet das klare Filtrat mit verdünntem Schwefelammonium: An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten entsteht eine schwarze Zone (HgS), falls Aceton zugegen ist.

Nachweis des Acetons im Harn.

Man unterwirft 200 bis 500 ccm Harn, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, der Destillation und sammelt 20 bis 30 ccm Destillat auf. Das letztere enthält dann fast das ganze Aceton des Harns, das freilich auch aus ursprünglich im Harn vorhanden gewesener Acetessigsäure herrühren kann, da diese Säure leicht in Aceton und Kohlendioxyd zerfällt:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2.$$

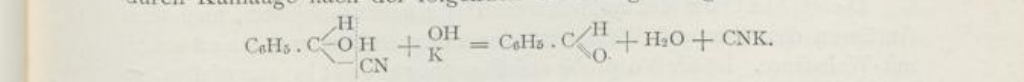
Acetessigsäure findet sich manchmal im Harn des Menschen vor, besonders bei schweren Fällen von Diabetes mellitus.

Aethylalkohol und Aceton neben einander.

Aethylalkohol erkennt man neben Aceton mit Hilfe der Berthelotschen Benzoylchloridreaktion und Aceton neben Aethylalkohol mit der Legalschen Probe oder der Indigoreaktion, indem man das fragliche Destillat mit O-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge zusammenbringt.

Bittermandelwasser und Benzaldehyd.

Die Blausäure ist im Bittermandelwasser, in der Aqua Amygdalarum amararum der Apotheke, nur zum kleineren Teile im freien, durch Silbernitrat fällbaren Zustande vorhanden, der grössere Teil der Blausäure ist darin als Benzaldehydcyanhydrin, $C_6H_5 . CH(OH)CN$, enthalten, das sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, das aber durch Kalilauge nach der folgenden Gleichung zerlegt wird:



$$C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O\,H \\ CN \end{cases} + \begin{matrix} OH \\ K \end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + H_2O + CNK.$$

Der reine Benzaldehyd, auch blausäurefreies Bittermandelöl genannt, ist nicht giftig; er wird im menschlichen Organismus zu Benzoësäure oxydiert, die zum Teil als solche, zum Teil nach voraus-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0065-5 DFG

gegangener Paarung mit Glykokoll, als Hippursäure mit dem Harn ausgeschieden wird:

α. $C_6H_5 . C\begin{cases} O \\ H \end{cases} + O = C_6H_5 . C\begin{cases} O \\ OH. \end{cases}$

β. $C_6H_5 . CO\boxed{OH + H}NH . CH_2 . COOH = C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOH.$

Benzoësäure — Glykokoll, vom Organismus geliefert — Hippursäure

Das käufliche Bittermandelöl des Handels ist meist blausäurehaltig und wirkt nach seinem Blausäuregehalte mehr oder weniger stark giftig.

Zum Nachweis der Blausäure im käuflichen Bittermandelöl schüttelt man etwa 2 ccm des betreffenden Oels mit 20 ccm Kalilauge tüchtig durch, und führt dann die Berlinerblaureaktion aus. — Um den Nachweis von blausäurehaltigem Bittermandelöl in einem beliebigen Untersuchungsobjekt zu führen, destilliert man dasselbe aus wein- oder schwefelsaurer Lösung mit Wasserdämpfen, wobei dann die Blausäure in den ersten Anteilen des Destillats nachgewiesen werden kann. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Benzaldehyd ist das Destillat milchig trübe und riecht stark nach Bittermandelöl; man destilliert dann so lange, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr getrübt sind. Zum sicheren Nachweis des Benzaldehyds, und besonders zur Unterscheidung desselben von dem ähnlich riechenden, giftigen Nitrobenzol, versetzt man das milchige Destillat mit einigen Tropfen Kalilauge, um noch vorhandene Blausäure zu binden, und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Eindunsten in Form öliger Tropfen den Benzaldehyd, der durch Ueberführen in Benzoësäure näher charakterisiert werden kann. Man erhitzt die erhaltenen Oeltröpfchen in einem mit Rückflussrohr versehenen Kölbchen mit etwa 10 ccm Kaliumbichromatlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen auf einer Uhrschale freiwillig eindunsten. Bei Vorhandensein von Benzaldehyd im Untersuchungsobjekte bleibt hierbei Benzoësäure zurück, die an ihrem Schmelzpunkt (120—21 °), durch die Sublimierbarkeit und, nach vorausgegangener Neutralisation mit Natriumkarbonatlösung, durch die Probe mit Eisenchlorid als solche erkannt wird.

Uebersicht der Gruppe I.

Vor der Destillation führe man die Scherersche Vorprobe auf Phosphor aus.

Destillation des zerkleinerten Untersuchungsobjektes, nach dem Anrühren desselben mit Wasser zu einem dünnen Brei und Ansäuern mit Weinsäure. Ist die Vorprobe auf Phosphor positiv ausgefallen, so destilliert man im Mitscherlichschen Apparate, sonst in der üblichen Weise mit schief gestelltem Liebigschem Kühler. Das Destillat wird zweckmässig in zwei oder drei Fraktionen aufgesammelt; die zuerst auf-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0066-1
DFG

gefangenen 5 bis 10 ccm Destillat werden auf Blausäure, Chloroform, Alkohol, Aceton, eventuell auch auf Nitrobenzol und Jodoform geprüft. Die weiteren Fraktionen dienen zum Nachweis der Karbolsäure, des Chloralhydrats und Schwefelkohlenstoffs.

Phosphor (S. 5): Leuchten im verdunkelten Zimmer während der Destillation im Mitscherlichschen Apparate. Destillat mit starkem Chlorwasser oder wenig rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eindampfen, Rückstand auf Phosphorsäure prüfen. — Oder man untersuche das ursprüngliche Untersuchungsobjekt oder wenigstens das nach Mitscherlich erhaltene Destillat nach Blondlot-Dusart auf Phosphor.

Blausäure (S. 20): Geruch. — Vorprobe von Schönbein. — Berlinerblaureaktion. — Rhodanreaktion. — Nitroprussidreaktion. — Reaktion mit Silbernitrat. — Reaktion mit alkalischer Phenolphtalinlösung.

Karbolsäure (S. 26): Geruch. — Mit Millons Reagens erhitzt Rotfärbung. — Bromwasser fällt einen gelblichweisen Niederschlag. — Mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Chloroform (S. 33): Bei grösseren Mengen Ausscheidung farbloser Oeltropfen. — Geruch. Beim Erhitzen mit Anilin und Kalilauge Bildung von Phenylisonitril. — Mit Resorcin und Kalilauge Rotfärbung. — Mit α-Naphtol und Kalilauge Blaufärbung. — Reduziert Silberlösung und »Fehling« beim Erwärmen.

Chloralhydrat (S. 36): Gibt die Reaktionen des Chloroforms. — Mit »Nessler« ziegelroter, nach einiger Zeit gelb oder schmutziggrün werdender Niederschlag. — Gibt beim Erhitzen mit Magnesiumoxyd und Wasser Chloroform und ameisensaures Magnesium. Nachweis der Ameisensäure mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid.

Jodoform (S. 38): Geruch. — Destillat trübe, gelblichweiss; ätherischer Auszug des Destillats hinterlässt beim Eindunsten Krystalle. — Gibt die Reaktionen des Chloroforms.

Nitrobenzol (S. 39): Gelbliche Oeltröpfchen von charakteristischem Geruch. — Wird durch Schütteln mit Zinn und Salzsäure zu Anilin reduziert. Nachweis des Anilins mit Chlorkalklösung und mit Chloroform bei Gegenwart von Kalilauge.

Anilin (S. 41): Mit Chlorkalklösung Violettfärbung. — Beim Erhitzen mit Chloroform und Kalilauge entsteht Phenylisonitril. — Bromwasser gibt eine fleisch-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0067-7 DFG

rote Fällung. — Millons Reagens färbt beim Erwärmen dunkelrot.

Schwefelkohlenstoff (S. 43): Beim Erhitzen mit Bleiacetat und Kalilauge entsteht ein schwarzer Niederschlag oder eine schwarze Färbung (PbS). — Eindampfen mit konz. Ammoniak: Bildung von Rhodanammonium und Nachweis dieses, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Eisenchlorid. — Bildung von xanthogensaurem Kalium beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge und Nachweis des ersteren mit Kupfersulfatlösung.

Alkohol (S. 46): Jodoformprobe. — Beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge tritt der Geruch vom Benzoesäureäthylester auf. — Beim Erhitzen mit einer Spur Kaliumbichromat und Salzsäure Grünfärbung und Aldehydgeruch. — Vitalische Alkoholprobe.

Aceton (S. 47): Jodoformprobe. — Legalsche Probe. — Bildung von Indigo mit o-Nitrobenzaldehyd und Natronlauge. — Beim Schütteln mit Quecksilberchloridlösung und überschüssiger alkoholischer Kalilauge geht Quecksilberoxyd in Lösung, das mit Schwefelammonium nachgewiesen werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-19244-p0068-3
DFG