verdünnter Schwefelsäure 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

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:

$$\begin{matrix} C_6H_5N|H_2 \\ C|H \\ 3(HO|K) \end{matrix} \Big| Cl_3 = C_6H_5NC + 3H_2O + 3KCl.$$

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:

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

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).

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:

$CHCl_3 + H_2O = CO + 3\,HCl$ 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, $CCl_3 - C\begin{smallmatrix}/H\\-OH\\\backslash OH\end{smallmatrix}$, 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.