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.

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:

$$2(HgCl\,|\,(H\,|\,Cl)\,|\,(COO)_2\,|\,Mg\,|\,2(Cl\,|\,HgCl) = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2 + MgGl_2 + Hg_2Cl_2.$$

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

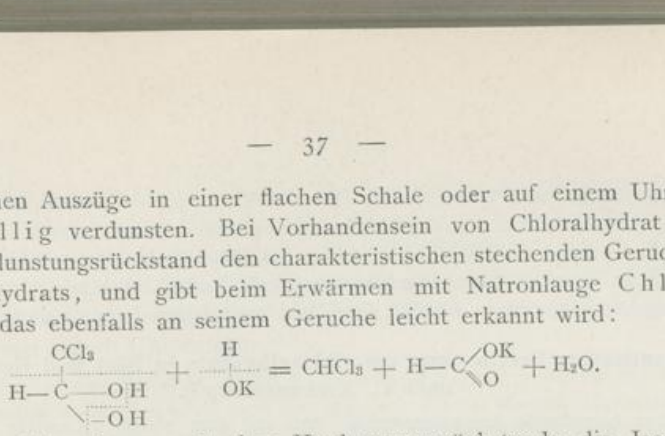
$$2Ag\,|\,(H\,|\,NO_3)\,|\,(COO)_2\,|\,Mg\,|\,2NO_3\,|\,Ag = 2Ag + 2NO_3H + 2CO_2 + (NO_3)_2Mg + 2Ag.$$

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).

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:



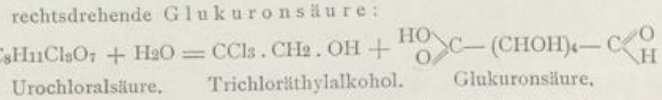
Man führe ferner mit dem Verdunstungsrückstande die Isonitril-, Resorcin- und α-Naptholreaktion, sowie die Probe mit dem Nesslerschen Reagens aus (s. oben).

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, Rückenmark, 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).

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).