IV.

1. Die Untersuchung auf solche Giftstoffe, die sich nicht in die drei Hauptgruppen von Giften einreihen lassen.

Die Mineralsäuren.

Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure.

Zum Nachweis der freien Mineralsäuren zieht man das fragliche Untersuchungsobjekt mit kaltem Wasser aus, filtriert ab und stellt mit dem Filtrat, falls es stark sauer reagiert, die folgenden Versuche an:

1. Man versetzt das Filtrat mit wenigen Tropfen einer wässerigen (0,1 : 1000) oder einer alkoholischen Lösung (1 : 100) von Methylviolett[1]); nur bei Gegenwart freier Mineralsäure färbt sich das Filtrat blau oder grün.

2. Man fügt zum Filtrat einige Tropfen einer verdünnten, wässerigen Lösung von Methylorange[2]); eine auftretende Rotfärbung zeigt dann freie Mineralsäure an.

3. »Kongopapier« färbt sich selbst mit sehr stark verdünnten Mineralsäuren blau.

4. Man verdampft in einem Porzellanschälchen einige Tropfen des Filtrats mit 3—4 Tropfen Günzburgschem Reagens[3]) auf dem Wasser-

---

[1]) Methylviolett enthält als wesentlichen Bestandteil das salzsaure Salz des Hexamethylpararosanilins:

[2]) Methylorange = Dimethylaminoazobenzol-4-Sulfosäure:

Auch das Natriumsalz dieser Sulfosäure kommt unter dem Namen »Methylorange« in den Handel.

[3]) Vergl. »Die Bereitung der Reagentien«.

bade oder über ganz kleiner Flamme vollständig zur Trockene; bei Gegenwart von freier Salzsäure oder Schwefelsäure ist der Verdampfungsrückstand schön rot oder rotgelb gefärbt. — Freie Salpetersäure liefert einen mehr gelbroten Rückstand.

5. Man verdünnt eine Mischung aus Ferriacetatlösung und Rhodankaliumlösung mit Wasser bis zur Gelbfärbung und fügt dann die zu prüfende Lösung hinzu. Enthält diese freie Mineralsäure, so färbt sich das Gemisch blutrot. Bei Spuren von freier Mineralsäure tritt die Rotfärbung erst nach einigen Minuten auf.

Bei derartigen Untersuchungen muss also der Nachweis geliefert werden, dass eine freie Mineralsäure zugegen ist, denn salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze sind normale Bestandteile fast aller pflanzlichen und tierischen Stoffe. — Leichenteile werden im allgemeinen nur dann auf Mineralsäuren untersucht, wenn der Sektionsbefund auf eine Vergiftung durch eine solche Säure schliessen lässt, wenn also charakteristische Ätzungen und Verfärbungen, besonders von Gesicht, Mund, Speiseröhre und Magen vorhanden sind. — Hat man in einem Untersuchungsobjekt die Gegenwart einer freien Mineralsäure nachgewiesen, so ist noch der Nachweis der betreffenden Säure selbst zu führen.

Salzsäure.

1. Erwärmt man eine Probe des wässerigen, nicht zu verdünnten Auszuges des Untersuchungsobjektes mit fein gepulvertem Braunstein, so wird bei Gegenwart von freier Salzsäure Chlor frei, das an der Farbe, am Geruch, und durch Einleiten in eine Jodkaliumlösung an der Ausscheidung von Jod erkannt wird. Diese Reaktion ist nicht ganz eindeutig für freie Salzsäure, denn bei gleichzeitigem Vorhandensein von freier Schwefelsäure und einem Chlorid (NaCl) erhält man unter denselben Bedingungen ebenfalls Chlor.

2. Wenn es irgendwie möglich ist, wird man die Salzsäure abdestillieren und im Destillate nachzuweisen suchen.

Bei der Destillation der Salzsäure hat man besonders die Konzentration der Säure zu berücksichtigen; von einer sehr verdünnten Salzsäure geht zunächst nur Wasser über; erst wenn die Säure eine Stärke von etwa 10 % HCl erreicht hat, destilliert auch Chlorwasserstoff mit über[1]). Da bei den meisten Untersuchungen eine verdünnte Salzsäure vorliegen dürfte, hat man demnach das mit Wasser angerührte Untersuchungsobjekt, oder besser den wässerigen, filtrierten Auszug desselben, fast bis zur Trockene abzudestillieren. Dies geht am besten in der Weise, dass man die Destillation in einem Oelbade vornimmt. — Im Destillate weist man die Salzsäure mit Silbernitrat bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure nach. Häufig ist es geboten, die

[1]) Destilliert man z. B. 100 ccm 1%ige Salzsäure, so verhalten die ersten 90 ccm Destillat nur Spuren von Salzsäure; fast alle Säure findet sich in dem letzten Destillate vor.

freie Salzsäure quantitativ zu bestimmen; ist keine andere freie Säure im Destillate vorhanden, so geschieht dies durch Titration mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator. — Andernfalls bestimmt man die Säure, entweder gewichtsanalytisch durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägen des entstandenen Silberchlorids, oder massanalytisch nach der Volhardschen Restmethode. — Da im Magen des Menschen normalerweise freie Salzsäure in einer Menge von 0,1 bis 0,6 % vorhanden ist, muss die bei der Untersuchung eines Mageninhaltes gefundene freie Salzsäure stets quantitativ bestimmt werden.

Salpetersäure.

Im Organismus des Menschen finden sich salpetersaure Salze normalerweise nur in sehr geringer Menge vor, und zwar stammen dieselben meist aus den pflanzlichen Nahrungsmitteln. Auch der Harn des Menschen enthält normalerweise höchstens Spuren von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen. Leichenteile pflegt man nur dann auf Salpetersäure zu prüfen, wenn der anatomische Befund bei der Leichenöffnung auf eine Vergiftung durch diese Mineralsäure schliessen lässt, wenn also besonders Lippen, Mund, Speiseröhre und Magen gelb oder gelbbraun verfärbt sind und mehr oder weniger starke Ätzungen, unter Umständen Perforation zeigen. Aus Mund und Nase der Leiche soll ein gelber Schaum ausfliessen. Auch der Mageninhalt kann bei Vergiftung durch eine konzentrierte Salpetersäure eine gelbe Färbung zeigen. Falls die Salpetersäure verdünnter als 20%ig ist, können die specifischen Veränderungen des Magendarmkanals fehlen. Bei innerlicher Darreichung von Salpetersäure, und zwar gleichgültig, ob verdünnte oder konzentrierte Säure dem Organismus zugeführt wird, lässt sie sich alsbald im Harn nachweisen.

Nachweis der Salpetersäure.

1. Destillation. In manchen Fällen wird man das fragliche Untersuchungsobjekt direkt mit Wasser ausziehen und den abfiltrierten Auszug in der üblichen Weise auf Salpetersäure prüfen können. — Liegen voraussichtlich mehr als Spuren der Säure vor, so kann man versuchen, aus dem wässerigen, abfiltrierten Auszuge die Salpetersäure abzudestillieren, und zwar führt man die Destillation zweckmässig in einem Oelbade aus. Hierbei ist zu beachten, dass Salpetersäure, ähnlich wie die Salzsäure, erst von einer bestimmten Konzentration an[1]), mit den Wasserdämpfen überdestilliert; man muss also den abfiltrierten Auszug fast zur Trockene abdestillieren. Hierbei geht freilich ein grosser Teil der Salpetersäure verloren; ein Teil wird von den organischen Substanzen, besonders den Eiweissstoffen, gebunden (Bildung von Xanthoproteinsäure, Nitroderivaten etc.) oder zu Oxydationen verbraucht, so dass auf jeden Fall nicht die gesamte, ursprünglich vorhanden gewesene Salpetersäure im Destillate wiedergefunden wird. Gegen das Ende der Destillation treten braune

[1]) Unterwirft man einen dünnen Brei aus zerstossenem Hundekuchen und 100 ccm 1%iger Salpetersäure der Destillation, so findet sich bei Weitem die grösste Menge der Säure in den letzten 10 ccm Destillat vor.

Dämpfe von Stickstoffdioxyd auf; ein solches Destillat färbt sich daher mit einem farblosen Gemisch aus stark verdünnter Schwefelsäure, Jodkalium- und Stärkelösung blau. — Der im Destillationsgefäss bleibende Rückstand ist bei Vorhandensein von Salpetersäure meist mehr oder weniger gelb gefärbt.

Im erhaltenen Destillat sucht man die Salpetersäure durch die unten verzeichneten Proben nachzuweisen.

2. Nachweis der Salpetersäure nach G. Fleury[1]). Man zieht das fein zerkleinerte Untersuchungsmaterial, wie Organteile, mit absolutem Alkohol aus, filtriert, versetzt das Filtrat mit gelöschtem Kalk im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen, um etwa gebildeten Salpetersäureester zu zersetzen, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in Alkohol von 95 % auf, verjagt den Alkohol aus der abfiltrierten Lösung und prüft schliesslich die wässerige Lösung des Rückstandes auf Salpetersäure. Fleury hat nach diesem Verfahren in Organteilen etwa den fünften Teil der Salpetersäure wiedergefunden. — Nach dieser Methode wird die Salpetersäure in ihr Calciumsalz übergeführt, das in Alkohol löslich ist. — Aber auch Natriumnitrat ist in Alkohol von 95 % in erheblicher Menge löslich, etwa 1 : 50. Erhält man daher schliesslich mit dem Rückstand eine schwache Salpetersäureprobe, so beweist diese noch nicht, dass freie Salpetersäure im Untersuchungsmaterial vorhanden war. Diesen Fehler vermeidet das

3. Verfahren von Baumert[2]), nach welchem das Untersuchungsobjekt direkt, oder aber sein wässeriger Auszug mit Kalkmilch neutralisiert, zur Trockene gebracht und mit Alkohol ausgekocht wird. Oder man dampft nach der Neutralisation mit Kalkmilch oder Calciumkarbonat zum Syrup ein und vermischt diesen unter Umrühren mit Alkohol. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene und filtrierte alkoholische Auszug wird abdestilliert, der Destillationsrückstand mit Wasser durchrührt, das Filtrat eingedampft, das Zurückbleibende abermals in Alkohol gelöst und diese Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Aether in verschlossener Flasche einige Stunden stehen gelassen. Der Verdampfungsrückstand der filtrierten Alkohol-Aetherlösung wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung in der folgenden Weise auf Salpetersäure geprüft:

1. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure: Blaufärbung.

Man kann diese Probe als Zonenprobe ausführen, indem man die mit einigen Tropfen Diphenylaminsulfatlösung[3]) vermischte fragliche Flüssigkeit, wässeriger Auszug oder Destillat, über salpetersäurefreie konzentrierte Schwefelsäure schichtet; bei Vorhandensein

---

[1]) Ann. Chem. analyt. appl. 8, 12.

[2]) 1 g Diphenylamin + 5 g verdünnte Schwefelsäure + 100 g Wasser.

[3]) Lehrbuch der gerichtlichen Chemie, II. Aufl. (1907).

von Salpetersäure entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten eine blaue Zone.

2. Mit Brucin-Schwefelsäure: Rotfärbung.

Auch diese Probe kann als Zonenprobe angeführt werden, indem man die fragliche Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Brucinsulfatlösung[1]) mischt und dieses Gemisch vorsichtig über reine konzentrierte Schwefelsäure schichtet; eine rote Zone zeigt dann Salpetersäure an.

3. Man vermischt die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit mit gesättigter Ferrosulfatlösung und schichtet das Gemisch über konzentrierte Schwefelsäure: Braune Zone zeigt Salpetersäure an.

4. Besonders charakteristisch für freie Salpetersäure ist ihr Verhalten zu Kupferblech, mit dem sie beim Erhitzen die rotbraunen Dämpfe von Stickstoffdioxyd gibt.

Schwefelsäure.

Da fast alle tierischen und pflanzlichen Substanzen normalerweise schwefelsaure Salze enthalten, muss bei der Untersuchung von derartigem Material selbstverständlich der Nachweis der freien Schwefelsäure geführt werden. — Organteile einer Leiche werden nur dann auf einen Gehalt an freier Schwefelsäure untersucht, wenn die Sektionsbefund auf eine Vergiftung mit dieser Säure schliessen lässt, wenn also Lippen, Mund, Speiseröhre und Magen starke Aetzungen und Verfärbungen erkennen lassen. An den Lippen finden sich Schorfe; die Schleimhaut des Mundes ist weisgrau verfärbt; vom Zungenrücken kann sich die weisse Decke bereits losgelöst haben und darunter das bräunlich gefärbte, harte Muskelgewebe sichtbar werden. Die Zunge sieht manchmal wie gekocht aus. Die Speiseröhrenschleimhaut ist stark gefaltet und grau belegt. Der Magen ist meist schon von aussen braun oder schiefergrau verfärbt und der Mageninhalt schwärzlich. Sehr häufig kommt es bei Schwefelsäurevergiftung zur Perforation der Magenwand und zum Austritt braunschwarzer Massen in die Bauchhöhle. Im Magen können sich schwarze Flecken vorfinden, die nach R. Kobert (Intoxikationen) nicht von einer Verkohlung, wie man früher vielfach annahm, sondern von braunschwarzem Hämatin herrühren. In der Tat wird ja der Blutfarbstoff Oxyhämoglobin durch Säuren wie auch durch Erwärmen der wässerigen Lösung auf etwa 50° hauptsächlich in Hämatin und in Eiweiss (Globulin) zerlegt. Auch Methämoglobin und Hämatoporphyrin können gebildet werden. Das letztere entsteht aus dem Hämatin bei der Einwirkung von Säuren, und zwar unter Austritt des Eisens; alle drei Umwandlungsprodukte des roten Blutfarbstoffes, also das Methämoglobin, Hämatin und Hämatoporphyrin können nach einander gebildet werden und sich dann auch im Harn vorfinden. Das Blut in den Magenwandungen reagiert oft sauer und enthält dann hauptsächlich Methämoglobin und Hämatin. Auch im Darm kann die Schleimhaut bis tief abwärts weisgrau verfärbt und ihre Reaktion stark sauer sein.

[1]) 1 g Brucin + 5 g verdünnte Schwefelsäure + 100 g Wasser. — Die für die beiden Salpetersäureproben notwendige Schwefelsäure darf diese Proben für sich allein nicht geben. Andernfalls muss man die betreffende Schwefelsäure in einer Platinschale so lange kochen, bis die nitrose Säure verjagt ist, oder die Säure aus einer kleinen Retorte abdestillieren, wobei der die Salpetersäure und salpetrige Säure enthaltende Vorlauf entfernt wird.

Nachweis der Schwefelsäure.

1. Man zieht das fragliche, fein zerkleinerte Untersuchungsmaterial, falls es stark sauer reagiert, kalt mit absolutem Alkohol aus, wobei die freie Schwefelsäure, nicht aber etwa vorhandene schwefelsaure Salze, in Lösung geht und filtriert nach einigem Stehen ab. Das Filtrat dunstet man auf dem Wasserbade ein, oder, wenn grössere Mengen vorliegen, destilliert man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit etwa 10 ccm Wasser, kocht auf, um etwa gebildete Aethylschwefelsäure zu zerlegen[1]) und weist dann die Schwefelsäure in der abfiltrierten Lösung mit Baryumchlorid und mit Bleiacetat nach. Die hierbei erhaltenen Niederschläge sucht man mit Hilfe der Heparreaktion weiterhin als Sulfatniederschläge zu charakterisieren.

2. Man zieht das zerkleinerte Untersuchungsmaterial mit Wasser aus und untersucht die abfiltrierte Flüssigkeit in der folgenden Weise auf freie Schwefelsäure:

a) Man dunstet eine Probe desselben in einem Porzellanschälchen über einem Stückchen Zucker auf dem Wasserbade ein; bei Vorhandensein von freier Schwefelsäure hinterbleibt ein schwarzer, kohliger Rückstand.

b) Man dampft das erhaltene Filtrat erst auf dem Wasserbade auf ein kleineres Volumen ein und erhitzt es dann in einem Probierröhrchen mit einem Stückchen Kupferblech; enthält das Filtrat freie Schwefelsäure, so wird Schwefeldioxyd gebildet, das an seinem stechenden Geruche erkannt wird. Man kann das entstandene Schwefeldioxyd auch abdestillieren, und zwar zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre, und es im Destillate nachzuweisen suchen.

α. Beim Erwärmen mit wenig Zinnchlorürlösung wird gelbes Zinnsulfid gefällt.

β. Tropfenweise mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt, tritt Entfärbung ein, und gleichzeitig entsteht Schwefelsäure:

$$J_2 + \left.\begin{matrix}(H_2O)\\ SO_2 \cdot OH_2\end{matrix}\right\} = 2HJ + H_2SO_4$$

Baryumchlorid fällt dann Baryumsulfat aus, das in verdünnter Salzsäure unlöslich ist.

Quantitativ bestimmt wird die Schwefelsäure entweder gravimetrisch dadurch, dass sie als Baryumsulfat gefällt und gewogen wird, oder volumetrisch durch Titration mit $^1/_{10}$ *n*-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator.

1000 ccm $^1/_{10}$ *n*-Kalilauge = $^1/_{10}$ Grammäquivalent Schwefelsäure = 4,9 g SO_4H_2.

Nachweis der schwefligen Säure.

Schweflige Säure.

Schwefeldioxyd wirkt am schädlichsten, wenn es eingeatmet wird, indem es die Atmungsorgane heftig reizt und auch auf den Blutfarbstoff verändernd einwirkt. Die Respirationsorgane findet man nach dem Tode stark ver-

[1]) $\left.\begin{matrix}C_2H_5OSO_2OH\\ (HOH)\end{matrix}\right\} = C_2H_5OH + H_2SO_4$.

tudert, und zwar wie bei der Einwirkung der starken Mineralsäuren auf dieselben. Das Blau ist bei schweren Vergiftungen durch schwefeldioxydhaltige Dämpfe schmutzig braunrot[1]) und zeigt meist das Spektrum des Hämatins. Bei einem Gehalt von 0,015—0,020 Vol. SO_2 in 1000 Vol. Luft wird der Aufenthalt in solcher Luft für den Menschen unangenehm. 0,03 Vol. SO_2 auf 1000 Vol. Luft machen dagegen schon nach wenigen Minuten manche Menschen geradezu krank, indem heftiges Beissen in der Nase, Niesen und Hustenreiz eintritt. Nach Versuchen von Lehmann treten bei Mäusen, Kaninchen und Meerschweinchen schädliche Vergiftungserscheinungen auf, wenn die Luft 0,04 Vol. Proz. SO_2 enthält; bei 0,06 % erfolgte der Tod nach 6 Stunden und bei 0,08 % in 20 Minuten. — Auch bei innerlicher Darreichung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen konserviert sind, können Schädigungen der Gesundheit, besonders Magendarmkatarrh und andere chronische Störungen, eintreten. Die Verwendung von schwefliger Säure, schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen zur Konservierung und Präservierung von Nahrungs- und Genussmitteln ist daher verboten.

Schwefeldioxyd, das sich in der Luft befindet, erkennt man, falls nicht sehr geringe Mengen vorliegen, schon an seinem charakteristischen stechenden Geruche. — Ferner färbt sich ein Papierstreifen, der mit einer Lösung von reinem jodsaurem Kalium und mit Stärkelösung befeuchtet ist, in einer schwefeldioxydhaltigen Luft infolge gebildeter Jodstärke blau. Diese Reaktion kann man auch als Vorprobe benutzen, wenn man Hackfleisch, Wurstmasse und andere Fleischwaren auf einen Gehalt an schwefliger Säure und unterschwefligsaurem Salzen zu prüfen hat. Man schüttet die betreffende Fleischprobe in einem Erlenmeyerkolben mit Phosphorsäure an, befestigt im Halse des »Erlenmeyer« mit Hilfe eines Stopfens (vergl. Fig. 1) einen in der angegebenen Weise präparierten Papierstreifen und erhitzt den Kolben im Wasserbade. Der Papierstreifen darf sich hierbei nicht blau färben.

Erklärung. Das Schwefeldioxyd reduziert das jodsaure Kalium nach α und die hierbei gebildete Schwefelsäure macht nach β und γ aus den betreffenden Salzen Jodwasserstoffsäure und Jodsäure frei, die nach ε auf einander einwirken; das freie Jod färbt schliesslich die Stärkelösung blau.

$$\alpha.\ \begin{matrix} KJO_3 \\ 3SO_2 + OH_2 \end{matrix} = KJ + 3SO_4H_2. \quad — \quad \beta.\ \begin{matrix} 2KJ \\ SO_4H_2 \end{matrix} = SO_4K_2 + 2HJ.$$

$$\gamma.\ \begin{matrix} 2KJO_3 \\ SO_4H_2 \end{matrix} = SO_4K_2 + 2JO_3H. \quad — \quad \varepsilon.\ \begin{matrix} JO_3H \\ 5JH \end{matrix} = 3J_2 + 3H_2O.$$

Zum sicheren Nachweis und zur quantitativen Bestimmung in Fleisch werden nach der »Amtlichen Vorschrift«[2]) 30 g der zerkleinerten Fleischmasse mit 200 ccm ausgekochtem Wasser in einem 500 ccm fassenden Destillierkolben[3]) unter Zusatz von Natriumkarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Lösung angerührt.

[1]) Bei der Einwirkung neutraler schwefligsaurer Salze wird Blut eingehen.

[2]) Ausführungsbestimmungen zum Gesetz, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau vom 3. Juni 1900.

[3]) Der für amtliche Untersuchungen vorgeschriebene Apparat besteht aus einem Destillierkolben von 400 bis 500 ccm Inhalt mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Letztere steht mit einem Liebigschen Kühler in Verbindung, an den sich eine Peligotsche Röhre mittels durchbohrten Stopfens luftdicht anschliesst.

Nach einstündigem Stehen leitet man durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre (s. unten) 50 ccm einer Jodlösung (5 g reines Jod + 7,5 g Jodkalium zu 1 l Wasser), lüftet den Stopfen des Destillationskolbens und lässt, ohne das Durchleiten der Kohlensäure zu unterbrechen, 10 ccm einer 10%igen wässerigen Phosphorsäurelösung zufliessen. Man erhitzt nun den Kolbeninhalt vorsichtig und destilliert ihn, stets unter Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab. Man bringt nun den Inhalt der Peligotschen Röhre, der noch braun gefärbt sein muss, durch Nachspülen mit Wasser ohne Verlust in ein Becherglas, erhitzt unter Zusatz von wenig Salzsäure und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure durch das Jod entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid vollständig aus.

$$SO_2 \cdot \begin{matrix} OH_2 \\ (OH_2) \end{matrix} + J_2 = SO_4H_2 + 2HJ.$$

Liefert diese Prüfung ein positives Ergebnis, so sind in der untersuchten Fleischmasse entweder freie schweflige Säure, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze vorhanden. — Für die quantitative Bestimmung wird das erhabene Baryumsulfat in der üblichen Weise zur Wägung gebracht.

Oxalsäure.

Die Oxalsäure und ihre Salze, z. B. das Sauerkleesalz, sind stark und rasch wirkende Gifte; der Tod von erwachsenen Menschen ist schon wenige Minuten nach Aufnahme der Oxalsäure eingetreten. — Oxalsäure ist in Form ihres sauren Kaliumsalzes C_2O_4KH und ihres Calciumsalzes im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, besonders der Sauerampfer, Sauerklee und die Rhabarbergewächse zeichnen sich durch einen Reichtum an oxalsauren Salzen aus. Es kann also durch Speisen und Medikamente pflanzlichen Ursprungs Oxalsäure in den menschlichen Organismus gelangen. Ferner ist darauf zu achten, dass der Harn des Menschen normalerweise geringe Mengen von Oxalsäure enthalten kann, nämlich 2—6—10 mg Oxalsäure in der Tagesmenge Harn. Bei der Untersuchung von Organteilen, Mageninhalt, Harn und anderen Leichenteilen wird es demnach häufig unerlässlich sein, die qualitativ nachgewiesene Oxalsäure auch quantitiv zu bestimmen.

Giftwirkung. Im Unterschiede zu den Mineralsäuren wirken nicht nur die freie Oxalsäure und das saure oxalsaure Kalium, das Sauerkleesalz, stark giftig, sondern auch selbst stark verdünnte Lösungen des neutralen oxalsauren Natriums $C_2O_4Na_2$. Bei der Giftwirkung der Oxalsäure hat man demnach zwischen der lokalen Aetzwirkung, die am Orte der Applikation, teils auch bei der Ausscheidung zustande kommt, und den resorptiven, entfernten Wirkung zu unterscheiden. Die lokale Wirkung an der Applikationsstelle ist wie die aller Säuren eine ätzende und die lokale Wirkung am Ort der Ausscheidung beruht auf der Bildung und der Unlöslichkeit des Calciumoxalates. Infolge der grossen Resorptionsfähigkeit des Organismus für Oxalsäure und deren Alkalisalze kommt die resorptive Wirkung unseres Giftes rasch zustande und dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, dass die Oxalsäure den Organen wie dem Herz und den Körperflüssigkeiten (Blut) das für den Lebensprocess notwendige Calcium teils entzieht, teils in das unlösliche oxalsaure Calcium umwandelt. Im Blute wird durch oxalsaure Salze die Gerinnungsfähigkeit vermindert, ebenso wird die Alkalescenz herabgesetzt, andererseits nimmt der Zuckergehalt zu. Bei Oxalsäurevergiftung sinkt der ganze Stoffwechsel, also auch die Sauerstoffaufnahme und die Kohlensäureabgabe. Entsprechend der Verminderung der Stoffwechselvorgänge sinkt auch die Körpertemperatur. — Die Kalkentziehung des Herzens

äussert sich in Harnschwäche und schliesslicher Harnparalyse[1]). Die lokale Wirkung auf die Niere äussert sich in Verstopfung der gewundenen Harnkanälchen durch Calciumoxalatpfröpfe. Infolge Verlegung sämtlicher Harnkanälchen kann die Harnentleerung völlig stocken und der Tod durch Anurie und Urämie erfolgen. Die nach Einverleibung grosser Dosen tödlich verlaufenden Oxalsäurevergiftungen enden meist recht rasch. R. Kobert (Intoxikationen) beschreibt einen Fall, dass der Tod sogar binnen 10 Minuten eintrat.

Ueber die Verteilung der Oxalsäure in den Organen der damit Vergifteten liegen Angaben von Bischoff[2]) vor. In einem Falle, bei dem der Tod nach weniger als 15 Minuten eingetreten war, wurden die Organe getrennt untersucht und hierbei die folgenden Oxalsäuremengen gefunden:

In 2240 g Magen, Speiseröhre, Darm und Inhalt	2,28 g	Oxalsäure.
„ 770 g Leber	0,285 g	„
„ 290 g Nieren	0,0145 g	„
„ 180 g Herzblut	0,0435 g	„
„ 40 g Harn	0,0070 g	„

Auffallend ist hierbei der hohe Gehalt der Leber an Oxalsäure; Nieren und Harn sind bei der kurzen Dauer des Lebens nach der Vergiftung nur arm an dem Gifte gefunden worden. — Im secernierten Harn fällt bei Oxalsäurevergiftung die reichliche Abscheidung von krystallisiertem oxalsaurem Calcium auf.

Nachweis der Oxalsäure.

Wenn es sich nur um den Nachweis von Oxalsäure handelt, gleichgültig ob dieselbe als freie Säure, Sauerkleesalz oder Calciumoxalat vorhanden ist, so arbeitet man in der folgenden Weise:

Man versetzt das gehörig zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit der 3- bis 4fachen Menge Alkohol, fügt verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu und lässt unter häufigem Umrühren 1 bis 2 Stunden kalt stehen; dann giesst man die Flüssigkeit durch ein mit Alkohol benetztes Faltenfilter, spült den Rückstand mit Alkohol nach, versetzt das ganze gesammelte Filtrat mit etwa 20 ccm Wasser, um beim Eindampfen die Bildung von Oxalsäureester zu vermeiden, und verdampft nun den Alkohol auf dem Wasserbade vollständig. Die zurückbleibende wässerige Lösung giesst man durch ein Filterchen und schüttelt das Filtrat in einem Scheidetrichter drei- bis viermal mit je 50 bis 60 ccm Aether tüchtig aus. Die ätherischen Aetherauszüge lässt man einige Zeit in einem trockenen Kolben absitzen, giesst sie durch ein trockenes Filter und destilliert den Aether aus ihnen ab. Der Rückstand wird in 2 bis 3 ccm Wasser gelöst, die Lösung, falls es nötig ist, durch ein angefeuchtetes Filterchen gegossen, dann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und mit gesättigter Calciumsulfatlösung versetzt. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so säuert man mit Essigsäure schwach an und lässt das Gemisch bedeckt einige Stunden, am besten bis zum andern Tage, stehen. Bleibt ein krystallinischer Niederschlag zurück, so kann dieser aus oxalsaurem

[1]) Paralyse = Lähmung.

[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 16, 1352 (1883).

Calcium bestehen. Eine eingehende mikroskopische Untersuchung des Niederschlags ist stets angezeigt; Oktaëder mit einem durchsetzten Kreuz, sog. Briefkuvertformen, sind für oxalsaures Calcium charakteristisch. Das auf einem Filter gesammelte, ausgewaschene Calciumoxalat kann durch Glühen in einem tarierten Platintiegel über dem Gebläse in Calciumoxyd übergeführt und dieses gewogen werden.

Berechnung:

$$\underset{(56)}{CaO} : \underset{(126)}{[C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O]} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Da der zur Ausrechnung kommende Quotient 56 : 126 = 0,444 ist, so muss demnach das erhaltene Gewicht an Calciumoxyd mit 0,444 multipliziert werden, um die entsprechende Menge an krystallisierter Oxalsäure zu erfahren.

Der Nachweis der freien Alkalien.

Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak.

Freie Alkalien.

Mit dem Nachweis der Alkalien verhält es sich gerade so wie mit dem der Mineralsäuren. Da Kalium- und Natriumverbindungen im Tier- und Pflanzenorganismus normalerweise vorkommen und Ammoniak ein Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Materie ist, muss bei einer derartigen Untersuchung der Beweis erbracht werden, dass die Alkalien im freien Zustande vorhanden sind, denn nur diese und ihre kohlensauren Salze wirken auf das tierische Gewebe zerstörend und stark ätzend und nicht ihre neutralen Salze.

Die durch Alkalilaugen erzeugten sind den durch starke Säuren hervorgebrachten Vergiftungen dadurch ähnlich, dass auch hier nach Zufuhr der Laugen per os Schmerzen im Mund, Schlund, Speiseröhre, Magen und Unterleib eintreten, die auf Ätzung beruht. Während aber die geätzten Stellen bei der Ätzung durch Mineralsäuren wie bei der durch Schwefelsäure trocken und brüchig werden (sfeste Mortifikation), werden die durch Laugenätzung hervorgerufenen geätzten Partien weich und schmierig, weil die durch Lauge gebildeten Alkalialbuminate gelatinös aufquellen, je bei Gegenwart von viel Wasser sich teilweise lösen können. Man spricht in der gerichtlichen Medizin von »Kolliquation« (Erweichung, Verflüssigung). Die zerstörende Wirkung der Ätzalkalien geht weit in die Tiefe und in die Umgebung der geätzten Stelle. Leimgebende Gewebe und Hornsubstanz, die Haare und die Haut quellen mit Alkalilaugen ebenfalls stark auf und gehen schliesslich in Lösung. Der Magen ist bei Laugenvergiftung stellenweise erweicht, korrodiert und von auffallend hellroter Farbe.

Nachweis.

Ammoniak.

Freies Ammoniak erkennt man meist schon an seinem Geruche, ferner an der Bläuung eines, über das Untersuchungsmaterial gehaltenen, angefeuchteten roten Lackmuspapiers oder an der Schwärzung eines, mit Mercuronitratlösung befeuchteten Papiers.

Destillation. Man zieht das gehörig zerkleinerte Untersuchungsmaterial, falls es stark alkalisch reagiert, in einer gut verschliessbaren Glasstöpselflasche mehrere Male mit absolutem Alkohol aus und unterwirft die vereinigten abfiltrierten Auszüge der Destillation.

Man fängt das Destillat in wenig verdünnter Salzsäure auf, verdampft es dann im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade zur Trockene, löst einen bleibenden Verdampfungsrückstand in Wasser und prüft diese Lösung mit Nesslers Reagens und mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure auf einen Gehalt an Ammoniak.

Fixe Alkalien. Im Destillationsrückstande, der im Destillationsgefässe bleibt, können sich Aetzkali und Aetznatron vorfinden. Reagiert der Rückstand stark alkalisch, so wird eine Probe desselben erst mit wenig Phenolphthaleïnlösung, dann mit überschüssiger Baryumchloridlösung versetzt. Rührte die Rotfärbung der Phenolphthaleïnlösung ausschliesslich von kohlensauren Alkalien her, so verschwindet jetzt die Alkalinität, weil nach der folgenden Gleichung zwei neutral reagierende Salze entstehen:

$$\begin{matrix} CO_3|K_2 \\ Ba|Cl_2 \end{matrix} = CO_3Ba + 2KCl.$$

Sind aber fixe Alkalien vorhanden, so bleibt die Rotfärbung bestehen, indem in diesem Fall löslicher Aetzbaryt entsteht:

$$\begin{matrix} 2K|OH \\ Cl_2|Ba \end{matrix} = 2KCl + Ba(OH)_2,$$

dessen Lösung sich mit Phenolphthaleïn ebenfalls rot färbt.

Zur Unterscheidung von Kali- und Natronlauge neutralisiert man den übrigen Teil des nach dem Abdestillieren des Alkohols gebliebenen Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und prüft die Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure $[PtCl_6]H_2$ und mit Natriumkobaltinitrit $[Co(NO_2)_6]K_3$ auf Kalium und mit Kaliumpyroantimoniat $Sb_2O_7H_2K_2$ auf Natrium.

Nach Vitali schüttelt man, zum Nachweis der Aetzalkalien, den unter möglichstem Luftabschluss (s. oben) bereiteten weingeistigen Auszug des zerkleinerten Untersuchungsmaterials mit wenig frisch gefälltem, ausgewaschenem Quecksilberchlorür, das sich bei Gegenwart von freiem Alkali unter Bildung von Quecksilberoxydul Hg_2O schwärzt. Im Unterschiede zum ebenfalls schwarz gefärbten gefällten Schwefelquecksilber ist das Quecksilberoxydul in Salpetersäure löslich.

Quantitative Bestimmung der ätzenden und kohlensauren Alkalien. Bei derartigen Untersuchungen handelt es sich immer um die Bestimmung des zur Zeit der Untersuchung noch vorhandenen freien, ätzenden und des bereits in Karbonat umgewandelten Alkalis. Man bestimmt erst in einem Teile des erhaltenen Destillationsrückstandes (s. oben) die Gesamtalkalinität durch Titration mit $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ n-Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator, dann fällt man in einem zweiten Teile des Destillationsrückstandes das Karbonat mit Baryumchlorid aus und bestimmt das freie Alkali für sich. — Findet man bei einer Untersuchung nur kohlensaures Alkali, so kann aus dieser Tatsache nicht etwa geschlossen werden, dass ursprünglich ätzendes Alkali vorhanden gewesen ist.

Chlorsaures Kalium.

Giftwirkung. Das chlorsaure Kalium, $KClO_3$, ist in grösseren Dosen, 4—6—10 g, ein stark wirkendes Gift, das in der ersten Phase der Giftwirkung dadurch giftig wirkt, dass es die roten Blutkörperchen verändert: das Oxyhämoglobin wird in den intakten Blutkörperchen in braunes Methämoglobin umgewandelt. Diesem Stadium folgt alsbald, wenigstens bei schwerer Vergiftung, eine Gestaltsveränderung, nämlich eine Schrumpfung und ein Zerfall von roten Blutkörperchen. Die Toxikologen (vergl. R. Kobert, Intoxikationen) nehmen an, dass die Veränderung des Blutfarbstoffes und der roten Blutkörperchen durch eine, dem chlorsauren Kalium in hohem Grade eskommende, spezifische Salzwirkung bedingt sei. Durch die letztere erklärt sich dann auch die zu Beginn der Vergiftung durch chlorsaures Kalium auftretende Salzdiarrhöe [1]), durch welche das Blut stark eingedickt wird. — Höchst bemerkenswert ist ferner das starke Alkalischwerden des Harns, was im Blute umgekehrt eine Alkaliverarmung des Plasmas zur Folge hat. Bei schwerer Chlorsaurevergiftung wird soviel Oxyhämoglobin in Methämoglobin umgewandelt, dass der Sauerstoffgehalt des Blutes auf 1% sinken kann. Die Folge davon ist, dass bei den betreffenden vergifteten Menschen oder Tieren Erstickung durch Sauerstoffmangel eintreten kann. Chlorsaures Kalium schwächt durch Kaliwirkung das Herz.

Charakteristisch für die Vergiftung durch chlorsaures Kalium ist die schokoladenbraune Verfärbung des Blutes. (S. oben.)

Die Ausscheidung von per os aufgenommenem Kaliumchlorat durch die Niere kann ziemlich rasch erfolgen; nach Einnahme von 0,1 g chlorsaurem Kalium kann man schon nach einer Stunde im Harn Chloratare nachweisen, und zwar geht die grösste Menge desselben unverändert in den Harn über; nur ein kleiner Teil des aufgenommenen chlorsauren Salzes wird zu Chlorkalium reduziert. Der bei Chloratvergiftung entleerte Harn ist meist stark dunkel, selbst schwarz gefärbt und kann Hämoglobin und Methämoglobin enthalten; er ist meist undurchsichtig, reagiert häufig stark alkalisch, ist eiweisshaltig und scheidet bei längerem Stehen ein braunschwarzes Sediment ab.

Besteht Verdacht auf Chloratvergiftung, so muss in erster Linie auch der Harn, falls solcher vorliegt, eingehend chemisch und mikroskopisch untersucht werden. Es kann freilich dem Tode bei Chloratvergiftung eine mehrtägige Anurie vorangehen, so dass für die Untersuchung Harn überhaupt nicht zu haben ist.

Nachweis der Chlorsäure.

Chlorsaures Kalium kann aus organischem Material nur mit Hilfe eines Dialysators abgeschieden werden, und zwar nehme man ein möglichst flaches Dialysiergefäss, weil die Diffusion umso rascher vor sich geht, je dünner die Schicht im inneren Behälter und je grösser die Wassermenge im äusseren Gefäss ist. Man bringt die betreffenden Leichenteile, wie Organteile, Mageninhalt, Darminhalt, in den inneren Behälter eines flachen Dialysators und in das äussere Gefäss reines Wasser und lässt, ohne Wasserwechsel im äusseren Gefäss, 5 bis 6 Stunden stehen. Das Dialysat, also den Inhalt des äusseren

[1]) Diarrhöe = Durchfallung.

Gefässes, dunstet man dann in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und untersucht die abfiltrierte Lösung in der folgenden Weise auf Chlorsäure:

1. Man versetzt dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tröpfchen Indigolösung bis zur deutlichen Blaufärbung und fügt dann tropfenweise schweflige Säure hinzu. Enthält die Lösung Chlorsäure, so verschwindet jetzt die blaue Färbung und geht in Gelb oder Grüngelb über. Empfindliche Probe auf Chlorsäure, mit der sich noch 0,01 g ClO_3K nachweisen lässt.

2. Man versetzt die erhaltene Lösung mit überschüssigem Silbernitrat; entsteht ein Niederschlag (AgCl), so wird er abfiltriert und das klare Filtrat mit einigen Tropfen schwefliger Säure zusammengebracht; ist chlorsaures Salz vorhanden, so entsteht abermals ein Niederschlag von Chlorsilber, der im Unterschiede zum schwefligsauren Silber in heisser, verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Durch die schweflige Säure wird das Silberchlorat zu Chlorid reduziert:

$$\begin{matrix}(AgCl)O_3 \\ 3SO_2 \cdot OH_2\end{matrix} = AgCl + 3SO_4H_2.$$

3. Ist die fragliche Lösung chlorathaltig, so entwickelt sie beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor, welches aus Jodkaliumlösung Jod frei macht, das mit Chloroform nachgewiesen werden kann. — Diese Reaktion beweist nur dann das Vorhandensein von Chlorsäure, wenn keine andern Substanzen zugegen sind, die, wie chromsaure und dichromsaure Salze, mit Salzsäure ebenfalls Chlor entwickeln.

Liegt eine Pulvermischung zur Untersuchung vor, so kann man den wässerigen, filtrierten Auszug derselben in der angegebenen Weise meist direkt auf Chlorsäure untersuchen.

Quantitative Bestimmung der Chlorsäure.

Die quantitative Bestimmung des Kaliumchlorates im Harn oder im Dialysat oder in andern Flüssigkeiten gelingt mit Hilfe der Zinkstaubmethode oder nach dem Verfahren von M. Scholtz.

1. Zinkstaubmethode. Man teilt die betreffende Flüssigkeit in zwei gleiche Teile und bestimmt in der einen Hälfte gewichtsanalytisch oder nach der Volhardschen Titriermethode die vorhandenen Chloride.

In dem zweiten Teile der Flüssigkeit bestimmt man die Chloride und das Chlorat zusammen, indem man 5 bis 10 g Zinkstaub und wenig verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure hinzufügt und diese Mischung ½ bis 1 Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Dann filtriert man ab, wäscht den Rückstand mit kochendem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor

wie das erste Mal. Hierbei wird natürlich mehr Chlor gefunden, als bei der ersten Bestimmung. Aus der Differenz der beiden Chlorbestimmungen lässt sich die Menge Kaliumchlorat berechnen. 1 Mol. $KClO_3$ gibt bei der Reduktion 1 Mol. KCl, also auch 1 At. Chlor.

Durch den Zinkstaub, bei Gegenwart von Essigsäure oder Schwefelsäure, wird das chlorsaure Kalium zu Chlorkalium reduziert:

$$\text{a.}\quad \begin{matrix} KCl\,O_3 \\ |\,5Zn \end{matrix} = KCl + 5ZnO. \quad - \quad \text{b.}\quad \begin{matrix} Zn\,|\,O \\ 2CH_3COO\,|\,H \end{matrix} = (CH_3COO)_2Zn + H_2O.$$

2. Die Bestimmung nach M. Scholtz[1]) beruht auf der reduzierenden Wirkung der salpetrigen Säure auf Chlorsäure:

$$HClO_3 + 3HNO_2 = HCl + 3HNO_3.$$

Man versetzt die betreffende Lösung, wie das eingedunstete Dialysat, mit 10 ccm Salpetersäure (D. 1,2) und 10 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung, lässt 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, gibt 30 bis 50 ccm $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung und 5 ccm gesättigte Eisenalaunlösung hinzu und titriert das überschüssige Silber mit $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung zurück. 1000 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$ = $^1/_{10}$ $KClO_3$ g = 12,245 g $KClO_3$.

Der geringe Ueberschuss an salpetriger Säure beeinflusst die Schärfe der Reaktion nicht. — Ist die betreffende Flüssigkeit, wie das bei Dialysaten von Mageninhalt und Organen immer der Fall ist, chloridhaltig, so ermittelt man in einer neuen Probe nach der Volhardschen Restmethode erst den Chloridgehalt.

H. Hildebrandt[2]) hat das Scholtzsche Verfahren für den Harn ausgearbeitet. Man fällt in einer abgemessenen Menge des Harns erst das Chlor mit Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure vollständig aus und setzt zu dem klaren, chloridfreien Filtrat Natriumnitritlösung sowie noch mehr Silbernitrat zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der hierbei erhaltene Silberchloridniederschlag wird gewichtsanalytisch bestimmt.

Bei Harn wird durch den Harnstoff eine grössere Menge von salpetriger Säure zersetzt:

$$CO(NH_2)_2 + 2NOOH = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Man nehme daher nicht zu wenig Natriumnitrit.

Verhalten des chlorsauren Kaliums bei der Leichenfäulnis.

Nach C. Bischoff wird chlorsaures Kalium in Mischung mit feuchten organischen Stoffen, namentlich Blut, sehr bald zu Chlorid reduziert! Bischoff beschreibt verschiedene Fälle, bei denen eine Vergiftung mit chlorsaurem Kalium bestimmt stattgefunden hatte und trotzdem der chemische Nachweis der Chlorsäure in den Leichenteilen nicht mehr geführt werden konnte. 100 g Blut + 0,5 g ClO_3K + 100 g Wasser wurden bei Zimmertemperatur 5 Tage lang stehen gelassen; in dem Dialysate konnte keine Spur Chlorsäure nachgewiesen werden. C. Bischoff ist auf Grund seiner Versuche zu der Ansicht gelangt, dass chlorsaures Kalium, in Mischung mit feuchten organischen Substanzen, namentlich

[1]) Archiv der Pharmazie 243, 353 (9105).

[2]) Vierteljahrsschrift f. gerichtliche Medizin und öffentl. Sanitätswesen 32, 81 (1906).

auch mit Blei, sehr bald reduziert wird, so dass nicht raschner Fälle möglich sind, so selbst bei rasch tödlich verlaufenden Vergiftungsfällen mit chlorsaurem Kalium der chemische Nachweis der Chlorsäure nicht mehr zu führen ist.

Nachweis von chlorsaurem Salz in Fleisch.

Nach dem »Gesetz, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau« vom 3. Juni 1900 ist es nicht gestattet, chlorsaure Salze zum Konservieren von Fleisch, Wildpret und Fett zu verwenden. Nach der amtlichen »Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten« muss die Untersuchung, wie folgt, ausgeführt werden:

50 g der zerkleinerten Fleischmasse werden mit 150 ccm Wasser eine Stunde lang kalt ausgelaugt, alsdann bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitratlösung im Ueberschuss versetzt. 50 ccm der vom Silberniederschlag abfiltrierten klaren Flüssigkeit werden mit 2 ccm einer 10%igen Lösung von schwefligsaurem Natrium und 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierauf bis zum Kochen erhitzt. Ein hierbei entstehender Niederschlag, der sich auf erneuten Zusatz von kochendem Wasser nicht löst und aus Chlorsilber besteht, zeigt die Gegenwart von chlorsauren Salzen an.

Die Untersuchung auf Santonin, Sulfonal, Trional.

Die an dieser Stelle aufgenommenen, stark wirkenden Arzneistoffe lassen sich wegen ihres Löslichkeitsverhaltens in kaltem, weinsäurehaltigem Wasser und in Aether nicht gut in den allgemeinen Gang nach Stas-Otto einreihen. Zu deren Nachweis arbeitet man in der folgenden Weise:

Man kocht das, event. mit Weinsäure neutralisierte oder schwach angesäuerte, Untersuchungsobjekt unter Rückfluss mit absolutem Alkohol aus, filtriert heiss ab und dunstet das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Bleibt ein Rückstand, so wird er in heissem Wasser gelöst und diese Lösung, falls sie gefärbt oder sonst stark verunreinigt ist, auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln mit wenig Blutkohle einige Zeit erhitzt und noch heiss abfiltriert. Liegen grössere Mengen der in Betracht kommenden Substanzen vor, so krystallisieren diese zum Teil schon während des Erkaltens aus. Die wässerige abfiltrierte Flüssigkeit wird, eventuell mit den ausgeschiedenen Krystallen, mehrere Male mit Chloroform tüchtig ausgeschüttelt, die Chloroformschicht im Scheidetrichter getrennt und durch ein trockenes Filter gegossen. Der beim Eindunsten dieser Chloroformlösung bleibende Rückstand kann Santonin, Sulfonal, Trional sowie Acetanilid und Phenacetin enthalten.

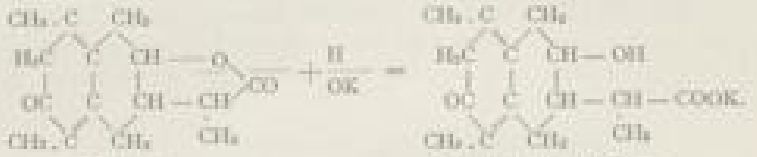
Bei dieser Extraktionsmethode finden sich natürlich auch diejenigen Stoffe im Chloroformrückstande vor, die nach dem Verfahren von Stas-Otto in den sauren Aetherauszug übergehen. Verschiedene dieser Substanzen, wie Antipyrin, Kaffeïn, Acetanilid, Phenacetin und Salicylsäure werden nach dieser »Chloroformmethode« vollständiger ausgezogen und meistens auch im reineren

Zustande erhalten, als bei der üblichen Extraktion mit Aether. Auch das schwach basische Narkotin kann sich in dem Verdunstungsrückstande des Chloroformauszuges vorfinden.

Santonin.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, krystallisiert in farb- und geruchlosen, glänzenden Blättchen, die bitter schmecken und bei 170° schmelzen. Es wird von 5000 Teilen kaltem, 250 Teilen siedendem Wasser, von 44 Teilen Weingeist sowie von 4 Teilen Chloroform gelöst; alle diese Lösungen reagieren neutral. Seine Löslichkeit in Aether ist gering (1 : 150). Die weissen Santoninkrystalle nehmen am Lichte eine gelbe Farbe an; die Lösung dieser gelben Modifikation des Santonins in Weingeist lässt beim Eindampfen weisses Santonin zurück.

Konstitution. Santonin muss als das innere Anhydrid, Laktion, einer Säure, nämlich der Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$, aufgefasst werden, denn ätzende Alkalien und die ätzenden alkalischen Erden, Aetzkalk und Aetzbaryt, lösen das Santonin auf unter Bildung von Salzen dieser Säure; wie bei allen Laktonen, erfolgt hierbei eine Aufsprengung des Laktonringes, wie dies durch die folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:



Santonin — Santoninsaures Kalium.

Säuert man die Lösung eines santoninsauren Salzes mit Salzsäure an, so scheidet sich zunächst freie Santoninsäure aus, welche auch dem Gemisch als solche entzogen werden kann, wenn sie sofort mit Aether ausgeschüttelt wird. Bei längerem Stehen geht die Säure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in ihr inneres Anhydrid, das Santonin, über.

Santonin ist ferner ein Keton und gibt als solches mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, $C_{15}H_{18}O_2 = N - NH.C_6H_5$, und mit Hydroxylamin ein Oxim, $C_{15}H_{18}O_2 = NOH$.

Entsprechend der oben aufgestellten Konstitutionsformel scheint Santonin ein Derivat eines Hexahydrodimethylnaphthalins zu sein; Santoninsäure liefert bei der Schmelze mit Aetzkali neben Wasserstoff und Propionsäure in der Tat ein Naphtalinderivat, nämlich Dimethyl-2-Naphtol.

Verhalten im Organismus. Santonin scheint im Organismus nur unvollständig zur Resorption zu gelangen. M. Jaffé[1]) hat grössere Mengen von Santonin Hunden und Kaninchen verfüttert. Aus dem Harn der Hunde erhielt er einen neuen Körper, in einer Menge von 5—6 % des verfütterten Santonins, α-Oxysantonin ($C_{15}H_{18}O_4$) genannt; aus den Exkrementen des Hundes konnten durch Auskochen mit Chloroform nennenswerte Mengen von unverändert gebliebenem Santonin gewonnen werden. — Im Organismus der Kaninchen, welche die Fütterung mit Santonin gewöhnlich wochenlang gut vertragen, entsteht das α-Oxysantonin nur in sehr geringer Menge; im Aetherextrakt des Kaninchenharns fand Jaffé neben viel unverändert gebliebenem Santonin ein zweites Santoninderivat, das β-Oxysantonin, das mit dem α-Oxysantonin isomer ist. Bei diesen Versuchen ist immer nur etwa die Hälfte des verfütterten Santonins bei den Kaninchen zur Resorption gelangt.

[1]) Zeitschrift für physiolog. Chemie 22, 337 (1896—1897).

Im Menschenharn tritt nach Einnahme von Santonin ein roter Farbstoff, Santoninrot genannt, auf. Santoninharn ist, auch nach medizinalen Dosen, rot gefärbt oder färbt sich wenigstens scharlachrot bis purpurfarben, wenn er mit Kali- oder Natronlauge versetzt wird. Auch auf Zusatz von Aetzkalk färbt sich santoninhaltiger Harn karminrot.

Nachweis des Santonins.

Santonin lässt sich nur aus sauren Flüssigkeiten mit Aether, Benzol oder besser mit Chloroform ausschütteln. In alkalischen Flüssigkeiten wird es zu santoninsauren Salzen gelöst, die in die angeführten Lösungsmittel nicht übergehen. Da Santonin kein Alkaloid ist, gibt es mit den allgemeinen Alkaloidreagentien auch keine Niederschläge; jedoch sind verschiedene Farbenreaktionen für dasselbe mehr oder weniger charakteristisch.

1. Reines Santonin gibt beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine schön karminrot gefärbte Lösung, deren Färbung allmählich in Rotgelb übergeht, um schliesslich ganz zu verblassen. — Gelb gewordenes Santonin löst sich mit gelbroter Farbe in der alkoholischen Kalilauge auf.

2. Erhitzt man Santonin mit konzentrierter Schwefelsäure und fügt dann 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich das Gemisch violett. Man nehme auf 0,01 g Santonin etwa 1 ccm Schwefelsäure.

3. Erwärmt man ein Gemisch aus 2 bis 3 Tropfen einer alkoholischen Santoninlösung und 1 bis 2 Tropfen alkoholischer Furfurollösung (2%ig) mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade, so nimmt es eine purpurrote Färbung an, die bei fortgesetztem Erwärmen in Karmoisinrot, Blauviolett und schliesslich in Dunkelblau übergeht (Thäter)[1].

Alkaloide und Glukoside, die mit Furfurol-Schwefelsäure scharfe Farbenreaktionen geben, sind nicht sehr zahlreich; zu ihnen gehören u. a. Veratrin, Pikrotoxin (violett) und Piperin (grün bis grünblau, zuletzt indigoblau). Auch α- und β-Naphtol geben mit Furfurol-Schwefelsäure charakteristische Färbungen.

Sulfonal. Sulfonal, $C_7H_{16}O_4S_2$, bildet farb-, geruch- und geschmacklose, prismatische Krystalle, die bei 125 bis 126° schmelzen und gegen 300° unter geringer Zersetzung destillieren. Es wird von 500 Teilen kaltem und 15 Teilen siedendem Wasser gelöst; ferner ist es in 135 Teilen Aether, in 65 Teilen kaltem und in 2 Teilen siedendem Alkohol löslich; von Chloroform wird Sulfonal sehr leicht gelöst. Sulfonal zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen und durch grosse Beständigkeit gegen chemische Agentien aus; die Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure wirken in der Kälte auf Sulfonal nicht ein.

[1]) Archiv d. Pharmazie 235, 410 (1897).

Darstellung. Aethylmerkaptan (2 Mol.) wird mit Aceton (1 Mol.) mit Hilfe von trockenem Chlorwasserstoffgas oder von konz. Schwefelsäure zum Aethylmerkaptol des Acetons kondensiert, das beim Schütteln mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, zum Dimethyldiäthylsulfon-Methan = Sulfonal[7]) oxydiert wird:

Nachweis des Sulfonals.

Sulfonal lässt sich der sauren, neutralen und alkalischen Flüssigkeit mit Aether, besser mit Chloroform entziehen und wird im Verdunstungsrückstand dieser Lösungen in der folgenden Weise nachgewiesen:

1. Bestimmung des Schmelzpunktes: Dieser liegt bei 125 bis 126°, falls das Sulfonal absolut rein ist. Sulfonal wird durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser unter Zuhilfenahme von wenig Blutkohle leicht rein erhalten. Die erhaltenen fraglichen Krystalle mische man mit notorisch reinem Sulfonal; dieses Gemisch muss dann ebenfalls bei 125—126° schmelzen.

2. Beim Erhitzen eines Gemisches von Sulfonal und gepulverter Holzkohle in einem Probierröhrchen tritt der charakteristische Merkaptangeruch auf.

3. Nachweis des Schwefels. a) Mit Natrium. Beim Zusammenschmelzen des Sulfonals mit wenig metallischem Natrium in einem trockenen Probierröhrchen entsteht Schwefelnatrium. Letzteres lässt sich dann nachweisen, wenn man die erkaltete Schmelze vorsichtig in kaltem Wasser löst und die abfiltrierte Lösung mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt.

b) Mit Cyankalium. Schmilzt man in einem trockenen Probierröhrchen Sulfonal mit etwa der doppelten Menge von reinem Cyankalium zusammen, so tritt der durchdringende Merkaptangeruch auf, und es entsteht gleichzeitig Rhodankalium. Die wässerige Lösung der Schmelze färbt sich daher, nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, mit 1 bis 2 Tröpfchen Eisenchloridlösung tief rot.

c) Mit Eisenpulver. Beim Erwärmen des Sulfonals mit reinem, schwefelfreiem Eisenpulver macht sich ein knoblauchartiger Ge-

---

7) In der Sulfongruppe $= SO_2$ ist der Schwefel höchst wahrscheinlich sechswertig, entsprechend der Atomgruppierung I und nicht vierwertig wie durch Formel II ausgedrückt wird:

ruch bemerkbar, und der Rückstand entwickelt mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, der mit »Bleipapier« nachgewiesen wird.

Nachweis des Sulfonals im Harn.

Sulfonal wirkt kumulativ; die Substanz kann sich daher in grösserer Menge im Organismus anhäufen, wenn Sulfonal längere Zeit, und zwar ununterbrochen in grösserer Dosis innerlich eingenommen wird. Die Hauptmenge des aufgenommenen Sulfonals erscheint im Harn als Aethylsulfosäure $CH_3SO_2 . OH$[1]). Infolge der Bildung dieser Säure ist bei Sulfonalintoxikation wie nach Eingabe von Mineralsäuren, der Ammoniakgehalt des Harns vermehrt.

Nur nach grösseren Dosen von Sulfonal, besonders nach ununterbrochener Darreichung desselben, findet sich Sulfonal in nachweisbarer Menge im Harne vor. Ein solcher Harn ist dann manchmal durch einen Gehalt an Hämatoporphyrin dunkelrot bis granatbraun gefärbt; doch tritt dieses Zersetzungsprodukt des Blutfarbstoffes nur bei schwerer Sulfonalintoxikation im Harne und auch da nur in vereinzelten Fällen auf.

Zur Abscheidung des Sulfonals aus dem Harn wird etwa 1 Liter Harn auf den 10. Teil seines Volumens eingedampft und der Rückstand wiederholt mit grösseren Mengen Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge lässt man in einer trockenen Flasche einige Stunden absitzen, giesst sie durch ein trockenes Filter und destilliert aus dem Filtrate den Aether ab. Der Destillationsrückstand wird mit 20 bis 30 ccm 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wodurch die färbenden Extraktivstoffe, die aus dem Harn mit in den Aether übergegangen sind, beseitigt werden, während Sulfonal unverändert bleibt. Dem alkalischen Rückstande entzieht man wiederum mit Aether das Sulfonal, welches beim Verdunsten des Lösungsmittels fast farblos und rein zurückbleibt. Von dem Aetherrückstande bestimmt man den Schmelzpunkt und weist mittels der oben angegebenen Proben das Sulfonal nach.

Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn.

In rot, braunrot oder kirschrot gefärbten Harnen sind Farbstoffe beobachtet worden, die mit Hämatoporphyrin sehr wahrscheinlich identisch sind. Die spektroskopische Untersuchung eines solchen Harns geschieht folgendermassen. Man versetzt etwa ½ Liter Harn tropfenweise mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion, dann mit wenig Bariumchloridlösung. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag, der nun den Farbstoff enthält, abfiltriert, gut ausgewaschen und auf dem Filter mit heissem Alkohol, der einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure enthält, ausgezogen. Das so erhaltene Filtrat kann direkt spektroskopisch, am besten mit dem Browningschen Taschenspektroskop, untersucht werden. Die saueren Hämatoporphyrinlösungen sind violett, konzentrierter kirschrot gefärbt und zeigen das charakteristische Spektrum mit zwei Absorptionsstreifen. Vergl. Spektraltafel. Ueberzeugt man hierauf

---

[1]) Konstitutionsformel der Aethylsulfosäure: $CH_3 . CH_2 - S{<}^{O}_{O}{>}OH$. Man verwechsle diese Säure nicht mit der Aethylschwefelsäure:

$$CH_3 . CH_2 - O - S{<}^{O}_{O}{>}OH.$$

befestigt dieses mit Heftpflaster auf dem Oberarme oder der Brust. Ist der erhaltene Rückstand cantharidinhaltig gewesen, so tritt Rötung der Haut, unter Umständen auch Pustel- oder Bläschenbildung auf derselben ein. 0,00014 g Cantharidin ruft noch Blasenbildung hervor. Auch die cantharidinsauren Salze wirken blasenbildend.

Will man im Blut, Gehirn, in der Leber und in anderem proteinreichem Material Cantharidin nachweisen, so kocht man nach E. Schmidt das Untersuchungsobjekt mit verdünnter Kalilauge (1 g KOH auf 15 ccm Wasser), bis eine gleichartige Masse entstanden ist, säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an und kocht mit Alkohol tüchtig aus. Im übrigen wird nach den obigen Angaben weitergearbeitet.

Cantharidin soll gegen Fäulnis beständig sein.

Cytisin.

Cytisin, $C_{11}H_{14}N_2O$, findet sich zu etwa 1,5 % in dem reifen Samen des Goldregens, den Samen von Cytisus Laburnum; Cytisin ist identisch mit dem, aus den Samen von Ulex europaeus dargestellten, ursprünglich Ulexin genannten Alkaloid (A. Partheil).

Darstellung. Die zerkleinerten reifen Cytisussamen werden mit essigsäurehaltigem, 60%igem Alkohol ausgezogen; der Alkohol wird aus den Auszügen abdestilliert, der Rückstand durch ein feuchtes Filter gegossen und zur Ausfällung von Extraktiv- und Gerbstoffen mit Bleiacetat versetzt. Nach abermaliger Filtration wird aus dem klaren Filtrat mit Kalilauge die Cytisinbase frei gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt das Cytisin meist als eine strahlig-krystallinische Masse, die beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder aus siedendem Ligroin reines Cytisin liefert. Auch durch Sublimation im luftverdünnten Raume lässt sich das Roh-Cytisin reinigen.

Cytisin krystallisiert in grossen, farb- und geruchlosen Prismen, die bei 152 bis 153° schmelzen und die bei vorsichtigem stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimieren. In Wasser, Alkohol, Chloroform und in Essigäther ist es leicht löslich, weniger leicht in käuflichem Aether, Benzol und Aceton; Petroleumäther und absoluter Aether lösen es nicht auf.

Cytisin ist eine starke, sekundäre Base von stark giftigen Eigenschaften. Obwohl es sich mit 1 und mit 2 Mol. Salzsäure verbinden kann, verhält es sich sonst als einsäurige Base, indem es nur mit einem Aequivalent Säure gut krystallisierende Salze bildet. Als sekundäre Base gibt Cytisin mit salpetriger Säure ein in Nadeln krystallisierendes Nitrosocytisin, $C_{11}H_{13}ON\,N-NO$. Erwärmt man Cytisin mit der doppelten Menge konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung unter Entwicklung nitroser Gase alsbald rotgelb bis braun und scheidet dann beim Eingiessen in Wasser Nitronitrosocytisin, $C_{11}H_{12}ON(NO_2)N-NO$, ab. Dieses krystallisiert aus Wasser in blassgelben, bei 242—244° schmelzenden Schuppen.

Giftwirkung. Cytisin ist ein Krampfgift, das in seiner Wirkung dem Strychnin durchaus ähnlich ist, nur dass beim Cytisin noch eine Reizwirkung auf die Magen-Darmschleimhaut hinzukommt, die bis zur blutigen Entzündung führen kann. Im Gegensatz zum Strychnin wird durch Cytisin auch das Brechzentrum gereizt; beim Menschen und erbrechenfähigen Tieren wird daher nach Einnahme von Cytisin oder Goldregenpräparaten ein grosser Teil des zugeführten Giftes wieder erbrochen. Wie Strychnin wirkt Cytisin reizend auf das Atemzentrum und