methode mit Wasserdämpfen und Fällung des Phenols aus dem Destillat als Tribromphenol, beziehungsweise maassanalytische Bestimmung desselben nach Koppeschaar*).

Ueber das Verhalten von Thallin und Antipyrin bei dem Dragendorff'schen Verfahren zum Nachweis organischer Gifte hat der genannte Forscher auf Grundlage von Versuchen berichtet, welche Edmund Blumenbach**) unter seiner Leitung angestellt hat.

Thallin (verwendet wurde schwefelsaures Tetrahydroparachinanisol) wird sauren wässrigen Lösungen nicht durch Petroläther, höchstens in Spuren durch Benzol, Chloroform und Aether entzogen. Aus ammoniakalischen wässrigen Lösungen ging nur wenig in Petroläther, mehr in Benzol, Chloroform und Aether über. Bei Mischungen und Organen wurde deshalb das Thallin aus den gehörig vorbereiteten (siehe den vorhergehenden Artikel über Phenol) Lösungen, nachdem dieselben sauer mit Petroläther behandelt waren, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Aus Harn, welcher keiner weiteren Vorbereitung bedurfte, konnten noch 0,001 g Thallin in 100 cc Flüssigkeit in der zur Anstellung deutlicher Reactionen erforderlichen Menge erhalten werden. Reiner Harn liess keinen Bestandtheil gewinnen, welcher in den wesentlichsten Reactionen mit Thallin übereinstimmte. Aus Blut- und Speisebreimischungen konnten bei 0,001 g schwache, bei 0,005 g deutliche Thallinreactionen erhalten werden.

Die empfindlichste Reaction des Thallins ist die Grünfärbung mit Eisenchlorid, welche noch bei einer Verdünnung von 1:10 000 deutlich, bei 1:100 000 erkennbar eintritt. Goldchlorid bewirkt gleichfalls in Thallinlösungen grüne Färbung, welche noch bis 1:100 000 erkennbar ist. Auch Silbernitrat, Chromsäure, Chlorwasser, Quecksilberoxydnitrat, Chlorkalklösung, Kaliumeisencyanid bewirken grüne Färbungen; die beiden letztgenannten Reagentien müssen aber in angesäuerter Lösung verwendet werden. Jodwasser und Jodjodkalium färben Thallinlösungen dunkelbraun, dann schmutziggrün, Platinchlorid gelbgrün, rauchende Salpetersäure (beim Erwärmen) roth. Auch beim Uebergiessen des trockenen Thallins mit concentrirter Schwefelsäure und dann folgendem Zusatz von Salpetersäure oder beim Einwirken des Dampfes rauchender Salpetersäure auf Thallin sieht man Rothfärbung. Zucker und concentrirte Schwefelsäure liefern mit Thallin rothe Mischungen, während Vanadin-

*) Diese Zeitschrift 15, 233.

**) Beiträge zum forensisch-chemischen Nachweis des Thallins und Antipyrins im Thierkörper, Dissertation, Dorpat 1835, vom Verfasser eingesandt; Pharm. Zeitschr. für Russland 25, 358.

schwefelsäure Thallin mit grüner Farbe löst. Zinnchlorürlösung, desgleichen Phosphorwolframsäure fällen Thallinlösungen weiss, Kaliumwismuthjodid orangeroth, Kaliumquecksilberjodid gelb, Kaliumcadmiumjodid blassrosa, Nitroprussidnatrium grünblau, Pikrinsäure gelb, Phosphormolybdänsäure grüngelb, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird letzterer Niederschlag grünblau. Die Empfindlichkeit der letztangeführten Reactionen ist keine grosse, einige derselben werden erst in einprocentiger Lösung deutlich erkannt.

Thierversuche mit Hunden und Katzen zeigten, dass schon nach 0,5—1,5 g beziehungsweise 0,25—1,5 g der Harn die von v. Jaksch beschriebene dunkle Färbung annahm, jedoch konnten Thallinreactionen aus dem Harn erst nach Einführung von mindestens 0,5 g per os erhalten werden. Eines der Zersetzungsproducte des Thallins lässt sich schon aus dem angesäuerten Harn mit Petroläther, Benzol etc. ausschütteln; dasselbe färbt sich mit Eisenchlorid wie das unveränderte Thallin grün. Die von Jaksch'sche Rothfärbung des Thallinharnes mit Eisenchlorid erhielt Verfasser am besten, wenn er aus einigen Cubikcentimetern des Harnes zuerst mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung die Phosphorsäure ausfällte, dann filtrirte und zum Filtrat nochmals etwas Eisenchlorid hinzufügte. In die Aetherausschüttelung des sauren Katzenharnes ging kein sich mit Eisenchlorid roth färbender Körper über. Die Fäces wurden bei diesen Versuchen mit negativem Erfolg auf Thallin untersucht. Wurden die Thiere $1\frac{1}{2}$ —4 Stunden nach Einführung von 0,5 bis 1 g bei Katzen, 1—1,5 g Thallin bei kleineren Hunden strangulirt, so fand sich im Magen und Dünndarm neben viel unzersetztem Thallin nur selten das mit Eisenchlorid sich noch grün färbende Zersetzungsproduct desselben. Im Dickdarm war meist kein Thallin, in der Leber fand sich nur selten das erwähnte Zersetzungsproduct und auch meist nicht viel Thallin, in den Nieren neben ersterem etwas mehr Thallin, im Herzen und Blut, in der Lunge, Milz, Blase, in den Muskeln und im Hirn meist nicht das Zersetzungsproduct, wohl aber in grösserer oder geringerer Menge unzersetztes Thallin. Aber schon nach 4 stündigem Verweilen im Körper eines Hundes, dem 1,5 g Thallin subcutan beigebracht waren, konnte dasselbe in den Organen kaum mehr nachgewiesen werden. Etwas besser scheint Thallin der Zersetzung durch Fäulniss zu widerstehen.

Antipyrin wird meist als freie Base in der Therapie verwendet. Dasselbe geht aus saurer Lösung nicht in Petroläther, wenig in Benzol, leichter in Chloroform über. Aus ammoniakalisch gemachter Lösung wurde es durch Benzol, Chloroform, Amylalkohol aufgenommen. Bei Untersuchung von Organen und Mischungen wurden die gehörig vorbe-

reiteten wässrigen Auszüge zunächst durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, dann aber das Antipyrin den ammoniakalisch gemachten Lösungen durch Chloroform entzogen. In Mischung mit 100 cc Harn, Blut, Speisebrei konnten 0,005 g deutlich, 0,001 g Antipyrin ziemlich deutlich nachgewiesen werden; aus normalem Harn, beziehungsweise Blut und Speisebrei, wurde kein Körper isolirt, welcher mit dem Antipyrin hätte verwechselt werden können.

Zur Erkennung des Antipyrins diene vorzugsweise die dunkelbraun-
rothe Färbung desselben mit Eisenchlorid, welche in Lösungen von 1:100 deutlich hervortrat. Bei Lösungen von 1:100 000 wurde eine hellbraune, bei 1:500 000 eine hellgelbe Färbung beobachtet. Die Eisenchlorid-
reaction gelingt besser in neutraler wie in saurer Lösung. Daneben konnte noch von der Reaction mit rauchender Salpetersäure, welche schön grün färbt — erkennbar bis zu Verdünnungen 1:10 000 — Nutzen gezogen werden. Gelöstes Antipyrin wurde beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas rauchender Salpetersäure beim Erwärmen dunkelroth, mit Vanadinschwefelsäure grün, trockenes Antipyrin mit rauchender Salpetersäure schön dunkelroth. In den Lösungen des Antipyrins 1:1000 bewirkten Jodjodkalium rothbraunen, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid weissen, Kaliumwismuthjodid rothorangen Niederschlag. In angesäuerten Lösungen 1:100 entstanden mit Nessler's Reagens, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure farblose oder gelbliche, mit Pikrinsäure gelbe, Platinchlorid orange, Ferrocyankalium blaugrüne Niederschläge, während Zinnchlorür erst in der fünfprocentigen Lösung einen farblosen Niederschlag hervorbrachte.

Antipyrin wurde bei Thierversuchen rasch resorbirt, doch konnte dasselbe in einigen Fällen (zum Beispiel nach Einführung von 1 g in den Organismus eines Katers nach 20 Stunden) im Harn nachgewiesen werden. Bei Thieren, welche einige Stunden nach subcutaner Anwendung von Antipyrin getödtet waren, blieb dasselbe nur kurze Zeit in den Organen nachweisbar, doch ist es offenbar widerstandsfähiger gegen die Einflüsse des Körpers, wie das Thallin, und es konnten keine Beweise dafür erbracht werden, dass es im Körper eine Zersetzung erleide.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Antimons hat vor einiger Zeit F. Pfeifer*) durch Elektrolyse von Antimonchlorürlösung bestimmt und ist dabei zu

*) Vergl. diese Zeitschrift 21, 626.