genommen hat, und digerirt eine Zeit lang, wobei das Kupfer vollständig herausfällt. Man filtrirt nun, oxydirt das Eisen mittelst Chlor oder Salpetersäure, setzt das doppelte Gewicht des in Arbeit genommenen Nickels concentrirte Schwefelsäure hinzu, verdunstet zur Trockne, löst in Wasser, wobei gewöhnlich ein Theil des Eisens als basisches Sulphat zurückbleibt, und digerirt in sehr gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt, der das Eisenoxyd fällt und sich zugleich mit dessen Schwefelsäure verbindet, während das schwefelsaure Nickeloxyd unangetastet bleibt. Dadurch werden auch die letzten Spuren Arsen entfernt. Man filtrirt wieder und verdunstet zur Krystallisation. *) (*Bullet. de la Soc. chim. de Paris. Januar 1745. p. 6.*) W.

Analytische und toxikologische Untersuchung über die Carbolsäure.

Von E. Jacquemin.

Die Carbolsäure findet gegenwärtig vielfältige Verwendung in der chirurgischen Praxis, weniger in der medicinischen. Da sie, als eins der wichtigsten desinficirenden Mittel, auch schon im Publikum sehr bekannt und verbreitet ist, und bereits zahlreiche Vergiftungsfälle durch dieselbe veranlasst worden sind, so schien es mir geboten, ihre Erkennung und Nachweisung näher ins Auge zu fassen.

Man empfiehlt zu diesem Zweck, die betreffenden organischen Materien (Harn, Blut etc.) mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu destilliren. Wenn das Destillat den die Carbolsäure charakterisirenden Geruch besitzt, so schüttelt man es mit Aether, lässt die ätherische Flüssigkeit freiwillig verdunsten, und prüft den dabei verbliebenen Rückstand weiter mit Reagentien.

*) Ein so dargestelltes Nickelsulphat würde immer noch den ganzen Kobaltgehalt des Rohmaterials einschliessen. W.

Wenn aber über die Natur des Giftes gar kein Anhaltspunkt vorliegt, so scheint es besser, das allgemeine Verfahren Dragendorff's zu befolgen, nämlich die nöthigenfalls in viel Wasser vertheilte organische Materie mit dem zehntel Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt einige Stunden bei etwa 50° C. zu digeriren, durchzuseihen, den Rückstand nochmals mit demselben Volum sauren Wassers zu behandeln, die vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten zum dünnen Syrup zu verdunsten, demselben mit dem 3—4fachen Volum starkem Weingeist 24 Stunden lang zu behandeln, wieder zu filtriren und das Filter mit Weingeist von 70 Proc. nachzuwaschen. Die weingeistige Flüssigkeit wird nun destillirt, die zurückgebliebene wässerige Flüssigkeit nach dem Erkalten in eine geräumige Flasche filtrirt, mit Petroleumäther (bei 60° siedend) versetzt, geschüttelt, der Petroleumäther abgegossen, dieselbe Behandlung noch einmal wiederholt, und der Petroleumäther auf Uhrgläser vertheilt der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Geruch des dabei verbliebenen Rückstandes, seine Eigenschaft die Haut weiss zu färben, sowie den Leim und das Eiweiss niederschlagen gehören ebensowohl dem Kreosot, wie der Carbolsäure an. Nicht minder unsicher ist diejenige Reaction auf Carbolsäure, welche darin besteht, dass ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspahn, nachdem er auch mit Carbolsäure imprägnirt und der Luft ausgesetzt ist, eine tiefblaue Farbe annimmt; denn nach den Erfahrungen Ritter's wird ein solcher Spahn mitunter schon durch Salzsäure allein blau oder grün.

Bromwasser, welches sehr verdünnte Lösungen der Carbolsäure gelblichweiss niederschlägt, ist gewiss sehr empfindlich dafür; allein wenn auch der Niederschlag, welcher in verdünnten Flüssigkeiten sehr langsam entsteht; eine krystallinische Structur annimmt, so ist es doch eine mehr complementäre als charakteristische Reaction.

Die Umwandlung der Carbolsäure in Pikrinsäure durch Salpetersäure ist ebenfalls eine sehr empfindliche, aber zugleich auch nur complementäre Reaction, denn mehrere andere Substanzen verhalten sich ebenso.

Die Eigenschaft der Eisenoxydsalze, die Carbolsäure blau zu färben, ist eine charakteristische Reaction, auch hinreichend empfindlich, wenn man das Untersuchungsobject auf die oben angegebene Weise gereinigt und concentrirt hat, denn nach Dragendorff färbt das schwefelsaure Eisenoxyd eine Flüssigkeit, welche im C.C. nur $\frac{1}{2}$ Millig. Carbolsäure enthält, noch lilablau.

Die von mir entdeckte Reaction beruht auf der grossen Leichtigkeit, womit die Carbolsäure in erythrocarbolsaures Natron, ein blaues Salz von beträchtlicher Färbekraft, übergeführt werden kann. Versetzt man die Carbolsäure mit ihrem gleichen Gewichte Anilin und dann mit unterchlorigsaurem Natron, so entsteht eine dunkelblaue Farbe durch Bildung von erythrocarbolsaurem Natron, welche durch ihre Reinheit und Beständigkeit ausgezeichnet ist. Säuren verändern die blaue Farbe in eine rothe, in Folge des Freiwerdens die Erythrocarbolsäure, und Alkalien stellen die blaue Farbe wieder her.

Derselbe Erfolg wird mittelst des Chlorkalks erreicht, wenn auch weniger rein, weil dann gleichzeitig ein Niederschlag entsteht und dieser die Flüssigkeit trübt. Das unterchlorigsaure Natron erhält man leicht und rasch durch Ausfällen einer Chlorkalklösung mit kohlensaurem Natron und Filtriren.

Setzt man zu 500 C.C. Wasser 1 Tropfen Carbolsäure, hierauf 1 Tropfen Anilin und dann unterchlorigsaures Natron, so tritt eine dunkelblaue Farbe ein. Wiederholt man diesen Versuch mit der Abänderung, statt 500, 2000 C.C. Wasser zu nehmen, so entsteht die blaue Farbe zwar nicht momentan, aber doch nach einer Minute und nimmt beim Stehen an Intensität noch so bedeutend zu, dass man nach Verlauf von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden abermals 2 Liter zumischen kann, ohne dass die blaue Farbe nicht entschieden wahrnehmbar bliebe. Bis zur äussersten Grenze habe ich diese Reaction zwar nicht verfolgt, aber so viel steht fest, dass sie zu den empfindlichsten gehört, welche die Chemie aufzuweisen hat; wenigstens

ist sie 30 mal empfindlicher als die mit schwefelsaurem Eisenoxyd.

Auf die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction gestützt, habe ich das Verfahren zur Ausmittlung der Carbolsäure bedeutend vereinfachen können, denn solche organische Materien wie Weingeist, Seife, Fette etc. stellen, wenn sie nur nicht gefärbt sind, der Entstehung der blauen Farbe kein Hinderniss in den Weg. Ich empfehle nun, folgenden Weg einzuschlagen.

Angenommen, einen Kranken der innerlich oder äusserlich mit Carbolsäure behandelt worden ist, sei zur Ader gelassen und das Blut sollte auf einen Gehalt an jener Säure geprüft werden. Da meine Versuche mit Blut angestellt sind, dem ich per 100 g. 0,01 g. Carbolsäure zugesetzt hatte, so wollen wir annehmen, dass das zu prüfende Blut ebenfalls nicht mehr Carbolsäure enthalte. 100 g. des Blutes werden mit einer Mischung von 98 g. Wasser und 2 g. Schwefelsäure versetzt. War das Blut eben erst gelassen und noch dünnflüssig, so erfolgt die Mischung mit dem sauren Wasser sehr gut; bekommt man aber das Blut bereits coagulirt, so muss man es erst in einem Porzellanmörser unter Zusatz einer Portion Sand zerreiben und dann mit dem sauren Wasser vermischen. Nach einstündiger Einwirkung bringt man das Ganze auf ein Seihetuch; die anfangs durch dasselbe mit durchgelaufenen albuminösen Materien lagern sich bald am Boden des Gefässes ab und gestatten, den grössten Theil der Flüssigkeit abzugiessen. Man versetzt diese mit ihrem gleichen Volum Weingeist von 90 % und kolirt abermals.

In Folge dieser successiven Zusätze von saurem Wasser und Weingeist befinden sich jetzt im Cubiccentimeter nur noch 25 Tausendtel Millig. oder 25 Milliontelg. Hat man 30 C.C. gesammelt, so stumpft man die Säure mit kohlen-saurem Natron ab, fügt vermittelst eines Glasstabes einen Bruchtheil eines Tropfens Anilin und zuletzt unterchlorigsaures Natron hinzu. Dieses senkt sich wegen seiner grösseren Dichtigkeit nach unten, daher die Farbenveränderung in Gelb,

Grün und Grünlichblau am Boden des Glases beginnt; sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, rührt man um oder schüttelt, worauf die ganze Flüssigkeit grünlichblau erscheinen wird.

Hat man es mit Organen wie Herz, Lunge, Leber, Muskelfleisch etc. zu thun, so schneidet man etwa 100 g. davon erst möglichst klein, reibt sie dann zur weiteren Vertheilung noch mit Sand zusammen, und verfährt übrigens so, wie vorhin angegeben ist.

Wenn der mit 30 C.C. angestellte Versuch die Anwesenheit der Carbolsäure dargethan hat, so versetzt man den Rest der Flüssigkeit in einer Flasche mit Aether, schüttelt eine Zeit lang, stellt in Ruhe, giesst die obere ätherische Schicht ab, wiederholt die Behandlung mit Aether noch einmal und lässt die ätherischen Flüssigkeiten freiwillig verdunsten. Es bleibt dann die Carbolsäure in einem solchen Zustande der Concentration zurück, dass man alle bekannten Reactionen damit vornehmen und auch noch eine Probe als *Corpus delicti* zurückbehalten kann. Man darf übrigens, wenn man die blaue Farbe des erythrocarbolsauren Natrons hervorrufen will, niemals vergessen, die Flüssigkeit, wenn sie sauer ist, vorher mit kohlensaurem Natron abzustumpfen.

Ist hingegen der mit den 30 C.C. angestellte Versuch negativ ausgefallen, so beträgt die Quantität der Carbolsäure so wenig, dass sie jenseits der Grenze der Beobachtung liegt, und es empfiehlt sich dann, statt mit Aether, mit Petroleumäther von 60° Siedepunkt zu schütteln. Der davon erhaltene Verdunstungsrückstand giebt, wenn überhaupt eine Spur Carbolsäure zugegen, die blaue Reaction unzweifelhaft.

Soll Harn auf Carbolsäure geprüft werden, so nimmt man ohngefähr 200 g. davon in Arbeit, setzt dazu 4 g., mit 16 g. Wasser verdünnte, Schwefelsäure, lässt auf das Gemisch eine Stunde lang eine Wärme von 50° einwirken, fügt nach dem Erkalten ein gleiches Volum Weingeist von 90 % hinzu, filtrirt nach einiger Zeit und verfährt wie angegeben.

Hat man es mit Milch zu thun, so setzt man zu 200 g. derselben ebenfalls eine Mischung von 4 g. Schwefelsäure

und 16 g. Wasser, erhitzt so lange, bis der Käsestoff sich völlig ausgeschieden hat, filtrirt nach dem Erkalten, behandelt mit Weingeist u. s. w.

Mir stand von einer Kuh, welche sich stark verletzt hatte und deren Wunde mit Carbolsäure behandelt worden war, die Milch zu Gebote. Um damit die charakteristische Reaction zu bekommen, genügte es schon, derselben direct 1 Tropfen Anilin und unterchlorigsaures Natron hinzuzusetzen.

Von einer carbolsaures Natron enthaltenden Seife wurde 1 g. geschabt, in ein wenig Wasser gelöst und mit Anilin nebst unterchlorigsaurem Natron versetzt, worauf in wenigen Augenblicken die blaue Farbe zum Vorschein kam. Schwefelsaures Eisenoxyd würde hier gänzlich im Stiche gelassen haben, weil es einen Niederschlag von fettsaurem Eisenoxyd erzeugt hätte.

Oel, zum Einschmieren von Maschinen bestimmt, schützelte ich mit einem gleichen Volum Aetzkalkilauge (1 : 20), brachte das Gemisch auf ein vorher angefeuchtetes Filter, reagirte auf die milchig abgelaufene Flüssigkeit und bekam eine sehr deutliche Bläuung. (*Journ. de Méd. de Bruxelles. Juin 1874, p. 360.*) W.

Documente zur Geschichte der Pharmacie.

Von F. A. Flückiger.

(Fortsetzung.)

51.

Taxa medicamentorum in officinis Argentiniensibus prostantium. Tax und Preiss aller und jeder Artzneyen, welche in den Apotecken zu Strassburg zu finden seind. Gedruckt bei den Carolischen Erben 1647. Erlassen von Meister und Rath, dess Heyligen Reichs freyen Statt Strassburg, 30. Decbr. 1646, XXXI Seiten. (Strassburger Bibl.)