noch alkalisch und setzte nach einigen Tagen, indem es sich vollständig klärte, einen unbedeutenden Niederschlag ab.

Zwölf Pfund (zu 46 Unzen) dieses filtrirten und etwas angesäuerten (mit welcher Säure? Die Red.) Moselwassers gaben nach vorsichtigem Verdampfen einen graugelblichen Rückstand von 22 Gran. Dieser wurde in einem Platintiegel auf einfacher Weingeistlampe ungefähr 5 Minuten geglüht, der dadurch erhaltene fast weisse Rückstand blieb an der Luft unverändert, hatte aber einen Gewichtsverlust an organischen Stoffen von 7,6 Gran. Dieser Rückstand bestand nach der chemischen Untersuchung aus nachfolgenden Substanzen, welche im wasserleeren Zustande berechnet wurden:

Schwefelsaurem Kalk	6,0722	
Schwefelsaurer Magnesia	2,0611	
Chlornatrium	2,5182	
Kohlensaurem Kalk	2,5242	
Kohlensaurem Eisenoxydul	} Spuren	
Thonerde		
Kieselsäure		
Organischen Stoffen	7,9400	
	<hr/>	21,1157.

Der Niederschlag, welcher sich in 42 Pfd. Moselwasser von den darin suspendirten Substanzen freiwillig gebildet hatte, betrug nach dem Trocknen und Glühen kaum einen Gran und die Analyse zeigte darin schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk, Thonerde, Kieselerde und organische Stoffe.

Ueber die Ermittlung des Phosphors bei Vergiftungen;

von

Weimann,

Apotheker in Grünberg.

Seitdem der Phosphorbrei als Rattengift angewandt wird, sind mehrere Fälle vorgekommen, welche beweisen, dass derselbe zu Vergiftungen, theils absichtlich, theils zufällig gedient hat. Auch in hiesiger Gegend ereignete sich

vor einiger Zeit der Fall, dass eine Frauensperson ihre eigene Mutter damit ums Leben brachte, indem sie in eine bedeutende Quantität Mehlsuppe den Phosphorbrei vertheilte und diese Höllenkost der Mutter, welche dieselbe auf das Essen mehre Stunden absichtlich hatte warten lassen, zum Genuss vorszetzte. Der Tod war die nothwendige Folge.

Unter Aufsicht des königl. Criminalgerichts und Kreisphysikats wurde mir die chemische Ermittlung des Giftes übertragen und da ich hiebei einen Weg eingeschlagen habe, der in toxikologischen Werken nicht angegeben ist, mir auch nicht erinnerlich ist, anderweit gelesen zu haben, dass dieser Weg bei den in neuester Zeit vorgenommenen Ermittlungen eingeschlagen worden wäre, so halte ich es für keine überflüssige Arbeit, nachträglich die hierbei leitende Idee und die gewonnenen Erfahrungen der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Von vornherein stand fest, dass die Vergiftung durch Phosphorbei geschehen sei, denn die Inculpatin gestand, sich durch ihren Bruder aus einer Apotheke Phosphorbrei verschafft zu haben, auch fand sich noch eine kleine Thonkruke vor, die etwas Phosphorbrei als Residuum des angewandten Giftes enthielt, wie die vorgenommene Untersuchung zweifelfrei bewies; es war daher die Aufgabe, den Phosphor in dem Magen und den Gedärmen der Verstorbenen ebenso zweifelfrei auf chemischem Wege nachzuweisen, da eine genaue Besichtigung der innern Theile des Magens und der Gedärme keinen Phosphor in Substanz wahrnehmen liess.

Die Toxikologen sind im Capitel von der Phosphorvergiftung sehr kurz, weil Phosphorvergiftungen bis jetzt zu den seltenen gehörten. Unerwähnt lassen sie jedoch nicht, dass im Fall der Phosphor noch in Substanz im Magen u. s. w. aufgefunden werde, die Untersuchung sehr leicht, im Gegenfalle sehr schwer sei, weil die durch Oxydation möglicherweise gebildete und nachgewiesene Phosphorsäure, die Entgegnung zulasse, dass sie auch dem normalen Zustande des menschlichen Körpers angehö-

ren könne, der wie bekannt in allen seinen Gebilden mehr oder weniger Phosphorsäure enthalte.

Es erschien mir daher angemessen, einstweilen von der Untersuchung auf Phosphorsäure zu abstrahiren und dagegen phosphorige Säure zum Zielpunct der Untersuchung zu nehmen.

Ich schloss: ist noch etwas Phosphor in Sustanz im Magen u. s. w. enthalten, so lässt sich möglicherweise durch eine vorsichtige Destillation in der Vorlage etwas phosphorige Säure erwarten, die ihren geringen Antheil Sauerstoff theils schon früher, theils bei Einwirkung der Destillationswärme aufgenommen haben könnte; diese phosphorige Säure mit allen ihren charakteristischen Kennzeichen lässt dann keinen Zweifel über ihre Entstehung durch künstlich in den Magen gebrachten Phosphor übrig und das Experiment ist daher, sofern es gelingt, als schlagend zu betrachten; gelingt es nicht, so kann mit derselben Masse die Untersuchung auf Phosphorsäure geführt werden; es ist daher mit ersterem Versuche durchaus nichts verloren.

Dem zufolge nun wurden, um Versuche auf phosphorige Säure zu machen, sechs Unzen Dickdarm klein zerschnitten, in eine Tubulatretorte gethan und eine gläserne Vorlage angefügt; von den dünnen Gedärmen wurden acht Unzen ebenfalls klein zerschnitten, in eine andere Glasretorte gethan, destill. Wasser darauf gegossen und ebenfalls eine Vorlage angefügt, in welcher eine Unze destill. Wasser befindlich war.

Beide Retorten wurden nicht in ein Sand-, sondern in ein Aschenbad gelegt, um durch die geringere Erhitzung der Asche als schwächeren Wärmeleiters, eine angehende Zersetzung oder Verkohlung der organischen Gebilde zu vermeiden, besonders da ein Aschenbad hinlänglich Wärme leitet, um phosphorige Säure zu bilden, wenn Phosphor als Grundlage hierzu vorhanden ist. Unter beide Kapellen, in welche die Retorten gelegt waren, wurde Feuer gegeben und dasselbe nach und nach verstärkt. Eine Bildung von Nebeln oder rauchartigem Dunst konnte in keiner der beiden Retorten bemerkt werden, obgleich der Inhalt der Retorte

mit den dünnen Gedärmen zum leichten Sieden kam, der Dickdarm in der andern Retorte merklich eintrocknete und aus beiden ein Destillat langsam abtropfte. Die Feuerung dauerte an drei Stunden. Dem Anschein nach sollte auf Bildung und Gewinnung von phosphoriger Säure verzichtet werden, es wurde daher das Destillat vom Dickdarm abgenommen, in ein Gläschen gethan und mit *c* bezeichnet einstweilen bei Seite gestellt.

Das Destillat von den dünnen Gedärmen wurde ebenfalls abgenommen und mit *d* bezeichnet.

Ersteres wog circa 2 Unzen, das zweite die Hälfte mehr.

Wie oben erwähnt, so erschien die mögliche Bildung der phosphorigen Säure von dem höchsten Interesse, da ihre Bildung mit dem durch Kunst in den Körper gebrachten substantiellen Phosphor in der genauesten Verbindung steht. Die Bildung der phosphorigen Säure war durch entstehende Nebel oder dergleichen bei der Destillation zwar nicht zu bemerken gewesen, doch gebot es die Nothwendigkeit, die Destillate aufmerksamst zu untersuchen. Es wurde zunächst die mit *c* bezeichnete Flüssigkeit geprüft. Sie war farblos, klar, von sehr unangenehmem Geruch, blaues Lackmuspapier wurde nicht verändert, rothes Lackmuspapier wurde gebläut, anfangs war die Bläuung gering, sie trat aber immer stärker hervor und färbte endlich das Papier vollkommen blau. Salpetersaures Silber bewirkte eine bedeutende, flockige, weissliche Trübung, aus welcher sich alsbald ein schmutzig-gelblichgrauer Niederschlag abschied, der sich in reiner Salpetersäure bis auf eine bräunliche Färbung leicht löste. Nach längerer Ruhe sonderte sich aus der ganz klar gewordenen farblosen Flüssigkeit ein schwärzliches Sediment, während sich auf der Oberfläche derselben ein spiegelndes Häutchen von reducirtem Silber zeigte. Diess schwärzliche Sediment, so wie das metallische Häutchen waren von der phosphorigen Säure, welche dennoch ohne äussere Wahrnehmung überdestillirte, bewirkt worden.

Die phosphorige Säure, auf welche hier so viel Werth

zu legen ist, ist nämlich nicht für sich allein, sondern in Verbindung des Ammoniaks als phosphorigsaures und kohlenensaures Ammoniak übergegangen, welches letztere schon durch die Bläuung des gerötheten Lackmuspapiers und beim Ansäuern mit Salpetersäure, wodurch Aufbrausen entstand, bewiesen wurde.

Es ist bekannt, dass die phosphorige Säure vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht, und dass Silberoxyd für sich und in Verbindung mit Säuren durch phosphorige Säuren leicht reducirt wird. Daher wird ja auch die Phosphorsäure auf ihren etwaigen Gehalt an phosphoriger Säure auf die Weise geprüft, dass man salpetersaures Silber anwendet, welches im gegebenen Falle einen schwarzgrauen Niederschlag — aus metallischem Silber und Phosphorsilber bestehend — hervorbringt. Die oben nachgewiesene phosphorige Säure konnte nur durch vorhandenen substantiellen Phosphor gebildet sein, besonders da bei der Destillation im Aschenbade jede starke Erhitzung oder Verkohlung der organischen Substanzen, welche auf die phosphorsauren Verbindungen hätte zerlegend wirken können, durchaus vermieden wurde, wie weiter oben angeführt worden ist.

Das mit *d* bezeichnete Destillat der dünnen Gedärme verhielt sich bei der vorgenommenen Prüfung eben so wie das Destillat *c*, nur reagirte es schwächer, was seinen Grund darin hat, dass die dünnen Gedärme mit Wasserzusatz destillirt und in die Vorlage etwas Wasser vorgeschlagen wurde, was bei der Bearbeitung des Dickdarms nicht geschah. Salpetersaures Silber bewirkte, wie oben weiter ausgeführt worden, ähnliche Erscheinungen, die die Anwesenheit der phosphorigen Säure nachwiesen.

Die Gläschen mit den Niederschlägen in geringer Quantität Flüssigkeit suspendirt, wurden wohl verschlossen den Acten beigefügt.

Auf diesem ganz einfachen Wege wurde der substantielle Phosphor nachgewiesen, nächst dem geschah diess am allereinfachsten dadurch, dass ein Stückchen des Magens auf erhitztes Eisenblech an einer dunklen Stelle des

Laboratorii gelegt wurde, wo in kurzen Zwischenräumen Phosphorflämmchen, den drei Beobachtern deutlich wahrnehmbar, aufsprühten. Immer möchte es jedoch nicht gelingen, den Phosphorgehalt auf blossem heissem Eisen nachzuweisen, denn Dick- und Dünndarm zeigten in dem vorliegenden Falle keine Phosphorflämmchen, beide entwickelten aber dennoch phosphorige Säure, die nur durch substantiellen Phosphor entstanden sein kann. Die weiteren Behandlungen der Gedärme, des Magens u. s. w. auf metallische und andere Verbindungen übergehe ich, weil sie zu keinem Resultat führten, der Vollständigkeit halber aber durchgenommen wurden. Diese Vollständigkeit ist jedoch ohne wesentlichen Nutzen; steht es, wie in dem vorliegenden Falle, von vorn herein fest, dass die Vergiftung durch Phosphorbrei geschehen, ist selbst noch etwas von dem genossenen Gifte vorrätig, so lässt sich, wie bekannt, die Existenz des Phosphors in demselben durch Erhitzen und Entzünden sehr leicht nachweisen. Theile des Magens, der Gedärme u. s. w. sind dann ebenfalls der Erhitzung auf heissem Eisen wo möglich an einer dunklen Stelle des Arbeitsortes auszusetzen, um mögliche Phosphorflämmchen beobachten zu können. Die übrigen Antheile sind dann ohne Wasserzusatz einer länger andauernden Destillation im Aschenbade in gläsernen Gefässen zu unterwerfen und die Destillation, wie oben angegeben, auf phosphorige Säure zu prüfen.

Diess scheint mir der einfachste und naturgemässeste Weg zur Ermittlung des fraglichen Giftes. Es ist, und zwar von hoher Stelle herab, die Meinung ausgesprochen worden, dass Phosphor in Form einer Latwerge sich alsbald oxydire und binnen wenigen Tagen unschädlich werde.

Allein diese Meinung ist auf keine Erfahrung basirt.

Stünde es fest, dass Phosphor in Breiform, oder als Brei aufgestrichen, sich alsbald oxydire und zu Phosphorsäure werde, so würde allerdings mein Vorschlag, auf phosphorige Säure zu operiren, in Nichts zerfallen; allein dem ist nicht so; der Phosphor oxydirt sich im Gegentheil in Breiform sehr schwer und erhält seine Eigenschaften

als unveränderter Phosphor sehr lange. Selbst im trocknen Zustande ist diess der Fall. Mir liegen darüber bestimmte Erfahrungen vor.

Anfang October 1842 bereitete ich mehrere Unzen Phosphorlatwerge nach der bekannten Simon'schen Vorschrift und eine Wenigkeit nach gewöhnlicher Weise aus Phosphor, Mehl und Wasser. Ich bestrich damit eine Menge Brodstückchen und nahm mir vor, von Zeit zu Zeit nachzusehen, in wieweit der Phosphor sich als solcher erhalten oder sich oxydiren werde. Ende October waren die Brodstückchen hart ausgetrocknet, die Latwerge nach Simon'scher Vorschrift hatte ohngefähr Butterconsistenz, und nachdem man etwas davon auf einer Messerklinge erhitze, oder auf erhitze Messerklingen strich, oder erwärmt auf Holz oder Papier rieb, brannte der Phosphor in einzelnen kleinen Flämmchen auf. Die Masse nach der andern gewöhnlichen Vorschrift, ohne Butter, war ganz hart zusammengetrocknet, so dass sie sich vom Brod löste und in der viereckigen Tafelform einem Flintenstein nicht unähnlich sah; am Licht erhitzt, brannte der Phosphor mit den bekannten Erscheinungen aber dennoch.

Ende November zeigten sich, wie oben, unter den angegebenen Umständen die Phosphorflämmchen, im December desselben Jahrs, Januar und Ende Februar folgenden Jahrs dieselben Wahrnehmungen und Erscheinungen.

Der Phosphor hat sich mithin in diesen Mischungen fünf Monate hindurch wesentlich unverändert erhalten, obgleich die Masse die ganze Zeit hindurch in einer dünnen, ohngefähr messerrückendicken Lage, der Einwirkung der Luft in einer Bodenkammer des Hauses ausgesetzt war, es ist mithin die Annahme, dass der Phosphor sich in einer Latwerge vertheilt alsbald oxydire, widerlegt, wie auch anderweitige Erfahrungen bezeugt haben und wie unter anderm auch der Streichschwamm beweist, der selbst nach mehreren Jahren beim sanften Reiben sich entzündet.

Die Hauptrolle spielt beim Oxydiren des Phosphors die Wärme, daher sehen wir bei Anwendung derselben

und bei vorhandener Feuchtigkeit die Bildung der phosphorigen Säure auf nassem Wege, bei Ausschluss der Feuchtigkeit unter Ausbruch der Flamme dieselbe Säure auf trockenem Wege entstehen. Niedere Temperatur behindert dieselbe, das sehen wir an der Wirksamkeit alter vertrockneter mit Phosphorbrei bestrichener Brodstückchen, die leider aus Unachtsamkeit schon manchen Hühnerhof entvölkert haben, ebenso am Streichschwamme, der selbst mehrere Jahre alt beim Reiben (Erwärmen) zündet, wie im frischen Zustande. Die kleinen Phosphorkörnchen, die durch die übrige umgebende Masse vor der Einwirkung der Luft geschützt sind, entgehen der Einwirkung des Sauerstoffs und bleiben daher Phosphor, die Masse sei nun feucht oder werde trocken.

Diese Erfahrung schien mir von Wichtigkeit für die Ermittlung in Vergiftungsfällen und darauf gründete ich das oben angedeutete Verfahren, welches Sachkundige weiter zu vervollkommen wissen werden.

Zusatz. Die von dem Hrn. Verf. gewählte Art der Entdeckung des freien Phosphors in organischen Substanzen ist sinnreich und gewiss sehr empfehlenswerth. Indessen scheint die Reduction des Silbers durch das Destillat erst dann völlig genügen zu können, wenn dieselbe mit Salpetersäure behandelte Flüssigkeit auch die Reactionen zeigt, durch welche die Phosphorsäure noch in kleinster Menge mit Bestimmtheit nachgewiesen werden kann.

D. Red.