II. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber Chloroform;

von

Dr. C. Schacht,
Apotheker in Berlin.

Der in No. 40. des VIII. Jahrganges der pharmaceutischen Centralhalle stehende Aufsatz über die Nichtzersetzbarkeit des Chloroforms durch Sonnenlicht, veranlasst mich, die Resultate meiner Untersuchungen über denselben Gegenstand mitzutheilen. Die Anregung zu den folgenden Versuchen gab mir die Lectüre des diesjährigen Märzheftes des Archivs der Pharmacie, wo auf Seite 255—257 ein kurzes Referat erstens über einen Todesfall durch Chloroform und zweitens über eine Abhandlung von Dr. Bartscher über schlechte Chloroform-Narkosen gegeben wird.

Am 4. Mai d. J. begann ich meine Beobachtungen, indem ich

- 1) ein weisses Glas mit Glasstöpsel bis auf eine kleine Luftblase mit 65 Grm. Chloroform füllte;
- 2) ein weisses Glas mit Glasstöpsel halbvoll mit 50 Gramm, und
- 3) ein schwarzes Glas mit Glasstöpsel halbvoll mit 50 Grm.,

und diese drei Flaschen neben einander dem directen Sonnenlichte aussetzte.

Das angewandte Chloroform hatte bei 18°,5C. ein spec. Gewicht von 1,4960, war indifferent gegen concentrirte reine Schwefelsäure, frei von Alkohol und zeigte

einen constanten Siedepunct von 67° C. Silbernitratlösung gab mit dem destillirten Wasser, welches mit diesem Chloroform geschüttelt war, nicht die geringste Reaction auf Chlorwasserstoffsäure. Die Prüfung des Chloroforms mit reiner concentrirter Schwefelsäure halte ich für überflüssig, da absolut reines Chloroform mit dieser Säure geschüttelt, letztere mit der Zeit stets färbt. Zeigt das Chloroform den constanten Siedepunct von 67° C. und giebt das mit demselben geschüttelte Wasser nicht die geringste Reaction mit Silbernitratlösung, so ist das Chloroform rein.

Am 9. Mai d. J. wurde der Inhalt sämtlicher Flaschen untersucht. Das in den weissen Flaschen befindliche Chloroform roch schon deutlich nach Chlorkohlenoxydgas und exhalirte Chlorwasserstoffgas. Destillirtes chlorefreies Wasser mit diesem Chloroform geschüttelt, gab natürlich eine starke Reaction mit Silbernitratlösung. Freies Chlor konnte mit frisch vorbereitetem Jodkalium-Stärkekleisterpapier nicht nachgewiesen werden. Es geht hier eine theilweise Zersetzung des Chloroforms vor nach der Formel: $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$ und zwar entstehen wenigstens in den ersten Stadien der Zersetzung nur diese beiden gasigen Producte. Unterwirft man dieses durch Sonnenlicht theilweise zersetzte Chloroform in einem mit Wurtz'scher Röhre und eingesenktem Thermometer versehenen Kolben der Destillation, so geht dasselbe bis zum letzten Tropfen bei 67° C. über und man erhält dabei ein Destillat, welches wieder stark nach Chlorkohlenoxydgas riecht und Chlorwasserstoff enthält. Das in dem schwarzen Glase dem directen Sonnenlichte ausgesetzte Chloroform war unverändert geblieben.

Zerstreutes Tageslicht wirkt auf Chloroform wie directes Sonnenlicht, wenn auch erst nach längerer Zeit. Jedes käufliche Chloroform enthält Spuren von Feuchtigkeit. Letztere könnten möglicher Weise zur schnelleren Zersetzung des Chloroforms durch directes Sonnenlicht und auch durch zerstreutes Tageslicht beitragen; doch wird

reines Chloroform, welches, um auch die letzte Spur von Wasser zu entfernen, acht Tage mit Natrium behandelt und dann über Natrium rectificirt wurde, ganz in derselben Weise zersetzt, wie das käufliche. Wie ich schon oben gesagt habe, entstehen in den ersten Stadien der Zersetzung des Chloroforms nur Chlorkohlenoxydgas und Chlorwasserstoffgas; erst bei längerer Einwirkung des Lichtes tritt freies Chlor auf, möglicher Weise nach der Gleichung $4(\text{CHCl}_3) = \text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2 + \text{C}^2\text{Cl}^8 + 2\text{Cl}$. Die Angabe in dem Berichte des Dr. Martius (No. 30. der Berliner klinischen Wochenschrift, auch Jahresbericht, neue Folge, I. Jahrg. 1866. S. 419) dass das untersuchte Chloroform nach Chlorkohlenstoff und Chlorkohlenoxydgas roch, aber weder Chlorwasserstoff, noch Chlor enthielt, kann ich nicht für richtig halten. Auch in No. 33. derselben Wochenschrift (auch Märzheft des Archivs, 1867, S. 256; Jahresbericht I. 1867, S. 420) steht ein Bericht über Beobachtungen, welche Dr. Bartscher über die Zersetzbarkeit des Chloroforms gemacht hat. Der Autor giebt an, dass er in dem veränderten Chloroform Salzsäure, Alkohol und Aethylenchlorid gefunden habe.

Den Nachweis von Aethylenchlorid im Chloroform durch eine geistige Kalilösung, wie ihn die *Pharmacopoea Germaniae* angiebt, halte ich für keinen sicheren, da auch reines Chloroform mit dem constanten Siedepunct von 67°C . bei gewöhnlicher Temperatur eine Gasentwicklung gab. Chloroform, welches Aethylenchlorid enthält, zeigt nicht den constanten Siedepunct von 67°C .; der Autor hätte das veränderte Chloroform der fractionirten Destillation unterwerfen und dann den Theil des Destillats, welcher bei circa 80°C . übergang, näher untersuchen sollen. Mir ist es bis jetzt nicht gelungen, in einem vor der Zersetzung durch Licht normalen, dann durch letzteres theilweise zersetzten Chloroform Alkohol oder Aethylenchlorid nachzuweisen. Auch mit nach der Vorschrift der *Pharmacopoea Germaniae* dar-

gestellten Chloroform habe ich dieselben Versuche angestellt und dieselben Resultate erhalten. Rohes, von Herrn Collegen Marggraff dargestelltes Chloroform wurde so lange mit Sodalösung und destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser völlig neutral war, dann mit trockenem Chlorcalcium mehre Tage behandelt und schliesslich abdestillirt. Das so erhaltene Chloroform hatte bei 19,5° C. ein spec. Gew. von 1,4940, zeigte den constanten Siedepunct von 67° C. und war vollständig indifferent gegen Silbernitratlösung.

50 Grm. dieses Chloroforms in einer zum dritten Theil gefüllten weissen Flasche mit Glasstöpsel 24 Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt, zeigten sich theilweise zersetzt. Chlorkohlenoxydgas, Chlorwasserstoff und Spuren von Chlor wurden nachgewiesen. Gerade dieses aus reinem Alkohol dargestellte Chloroform zeigte nach kürzerer Zeit deutliche Zeichen seiner Zersetzung, als das käufliche Chloroform, welches ich bisher zu allen meinen Versuchen verwandt hatte. Das Resultat dieses letzten Versuches widerspricht der Angabe Städeler's (Jahresbericht I. 1867, Seite 328), dass sich gutes und regelrecht aus Weingeist bereitetes Chloroform durch Licht nicht zersetze. Ebenso kann ich der Angabe Städeler's, dass durch Destillation eines theilweise veränderten Chloroforms über Kali ein normales, haltbares Chloroform nicht wiedererhalten werden könnte, nicht beistimmen. Stark durch Licht zersetztes Chloroform, welches Monate lang in der Sonne hing, wurde 24 Stunden mit trockenem Kalihydrat behandelt, oft mit demselben geschüttelt und dann abdestillirt. Das Destillat hielt sich in einer schwarzen Flasche dauernd gut, in einer weissen Flasche dem Lichte ausgesetzt, zeigte es bald den Beginn der oft genannten Zersetzung. Die Ansicht, dass ein richtig hergestelltes reines Chloroform gegen Sonnenlicht und Tageslicht geschützt, sich nicht zersetze, theile ich vollständig mit dem Herrn Referenten (Seite 329 des Jahresberichts I. 1867) und die von demselben aufgewor-

fene Frage, „aus welchen Materialien ein so leicht zersetzbares Chloroform hergestellt werde, ob dasselbe wahres Chloroform sei, oder ob es nur fremde Beimischungen seien, auf deren Kosten nur allein unter allen Umständen die erwähnten Zersetzungsphänomene statt finden“, kann ich nur dahin beantworten, dass reines, normales Chloroform mit 67° C. Siedepunct sich stets zersetzen wird, sobald Licht unter Luftzutritt auf dasselbe wirken kann. Im luftleeren Raume wird reines Chloroform weder durch directes Sonnenlicht, noch durch zerstreutes Tageslicht zersetzt. Die Resultate, welche sich aus diesen Beobachtungen über die Zersetzbarkeit des Chloroforms ergaben, liessen mir die Ministerial-Verfügung vom 9. Juli d. J. als durchaus zutreffend erscheinen.

Zu einer Wiederholung und weiteren Ausdehnung oben beschriebener Versuche veranlasste mich der in No. 40. d. Jahrg. der pharmaceutischen Centralhalle befindliche Aufsatz, in welchem Hager zu beweisen sucht, dass Chloroform durch Sonnenlicht nicht zersetzt werde. Schon in No. 47. und 49. des VII. Jahrganges desselben Blattes hat sich Hager über denselben Gegenstand ausgesprochen. In No. 47. theilt Hager mit, dass sich ein Chloroform, welches beim Einkauf von guter Beschaffenheit war und bei $170,5^{\circ}$ C. ein spec. Gewicht von 1,4960 hatte, nach Verlauf eines Vierteljahres sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas zersetzt zeigte. Dass trotz Zusatz von Magnesia das Destillat den erstickenden Geruch behielt, ist sehr erklärlich, da auch das vorhandene Chlorkohlenoxydgas mit in die Vorlage überging. Hätte Hager das zersetzte Chloroform einer fractionirten Destillation unterworfen, so wäre sicherlich der ganze Inhalt des Destillationsgefässes bei 67° C. übergegangen. Weiter macht Hager in No. 49. die Mittheilung von einer in Petersburg beobachteten freiwilligen Zersetzung eines Chloroforms; destill. Wasser mit diesem Chloroform geschüttelt, gab eine wenn auch sehr geringe Reaction mit Silbernitrat-

lösung. Diese Reaction allein zeigt, dass das betreffende Chloroform in Zersetzung begriffen war. Die Annahme Hager's, dass die Gegenwart von höheren Chlorsubstitutionsproducten die hauptsächlichste Ursache der freiwilligen Zersetzung des Chloroforms sei, kann ich nach den Resultaten, die mir alle meine Versuche gegeben haben, nicht als richtig anerkennen. Ebenso wenig seine Behauptung, dass ein hohes spec. Gewicht des Chloroforms auf diese Gegenwart schliessen liesse. Der constante Siedepunct von 67° C. ist allein hier maassgebend. Das von Hager citirte Aethylenchlorür hat bei 16° C. ein spec. Gew. von 1,3250 und den Siedepunct von 85° C. Die Verbindung $C^2H^4Cl^2$ hat bei $40,3$ das spec. Gew. 1,189, die Verbindung $C^2H^2Cl^2$ bei 0° C. das spec. Gew. 1,250. Was nun schliesslich den in No. 40. des VIII. Jahrganges der pharmaceutischen Centralhalle befindlichen Aufsatz anbetrifft, so überraschte mich der Inhalt desselben so, dass ich meine Versuche sofort wieder aufnahm.

Das Chloroform, welches ich zu den folgenden Versuchen anwandte, hatte bei $16^{\circ},5$ C. ein spec. Gew. von 1,4970, bei 15° C. 1,501, bei 0° C. 1,5220, zeigte einen constanten Siedepunct von 67° C., war frei von Alkohol und vollständig indifferent gegen Silbernitratlösung. Am 11. October 1867 füllte ich eine circa 1 Fuss lange Verbrennungsröhre, welche an einem Ende in eine lange Spitze ausgezogen war, bis zur Hälfte mit diesem Chloroform, schmolz die Spitze zu und setzte diese mit Chloroform und Luft gefüllte Röhre dem Sonnenlichte aus. Am 18. October öffnete ich die Röhre, das Chloroform roch nach Chlorkohlenoxydgas und gab eine schöne Reaction auf Chlorwasserstoff. Am 11. October füllte ich eine zweite Röhre von derselben Länge, ebenso vorge richtet und mit demselben Quantum desselben Chloroforms beschickt, kochte die Röhre aus, schmolz die Spitze während des Ausströmens des Chloroformdampfes schnell zu und setzte diese nur Chloroform enthaltende Röhre

dicht neben der ersten dem Sonnenlichte aus. Am 18ten October öffnete ich auch diese zweite Röhre; das Chloroform roch nicht nach COCl_2 , gab aber mit Silbernitratlösung eine äusserst geringe Reaction auf Chlorwasserstoff. Diese Röhre war meiner Meinung nach noch nicht vollständig ausgekocht worden. Am 19. October wiederholte ich diesen Versuch mit einer dritten Röhre, die wieder mit demselben Quantum desselben Chloroforms beschickt war und kochte dieselbe anhaltend aus. Am 24. October öffnete ich diese Röhre, das Chloroform war unverändert.

Diese Versuche beweisen, dass absolut reines Chloroform durch Licht bei Luftzutritt zersetzt wird, d. h. unter Umständen, wie sie sich in der Praxis finden. Reines Chloroform von 1,496 spec. Gew. bei 15°C . und 67°C . Siedepunct, welches in einer nur zum dritten Theil gefüllten schwarzen Flasche vom 4. Mai bis 10. October 1867 ununterbrochen dem Lichte und der Sonnenhitze ausgesetzt war, hatte sich dagegen vollständig unverändert erhalten. Bei Abschluss des Lichtes zersetzt sich reines Chloroform absolut nicht. Hat sich nach Hager ein möglichst ausgebessertes Chloroform auch bei Abschluss des Lichtes zersetzt, so beweist dieser Versuch gar nichts. Das angewandte Chloroform war schon in der Zersetzung begriffen, als der Versuch begann. Dass ferner Hager hauptsächlich Gewicht legt auf das spec. Gewicht, kann ich nicht für richtig halten; der constante Siedepunct ist maassgebend. Was nun die verschiedenen Handelssorten betrifft, welche derselbe Autor nach einer brieflichen Mittheilung hier in Berlin von den Herren Schering, Riedel und Teichgräber entnommen hat, so möchte ich doch darauf hinweisen, dass nach Ausspruch dieser Herren jetzt alles hier consumirte Chloroform aus zwei sächsischen Fabriken bezogen wird.

Die von mir wiederholt angestellten Versuche zeigen, dass die Ministerial-Verfügung vom 9. Juli d. J. ihre volle Berechtigung in sich trägt. Schliesslich will ich hier

noch anführen, dass im ersten Octoberhefte des Dingler'schen Journals ein kurzes Referat über Untersuchungen gegeben ist, welche J. M. Maisch „über das Verhalten des Chloroforms gegen das Licht“ ausgeführt hat. Das angewandte Chloroform hatte ein spec. Gew. von 1,492 bei 21° C., war absolut frei von Säure und färbte Schwefelsäure nicht. Das Resultat dieser Untersuchungen war folgendes:

1) Reines Chloroform von spec. Gew. 1,492 muss bei seiner Aufbewahrung vor dem Zutritte von Licht gänzlich geschützt sein.

2) Um Chloroform bei Lichtzutritt aufbewahren zu können, ohne dass es sich zersetzt, muss sein spec. Gew. verringert werden, was am besten durch Zusatz von etwa 2 Drachm. 95proc. Alkohol zu 1 Pfd. Chloroform von 1,4970 spec. Gew. geschieht. Chloroform durch Alkoholzusatz auf das spec. Gew. 1,475 gebracht, soll sich selbst bei Gegenwart von Wasser durch directes Sonnenlicht nicht zersetzen.

Zur Milchprüfung;

von

Dr. Julius Erdmann.

Die Unzuverlässigkeit des bisher in Hannover und mehren andern Städten Deutschlands hauptsächlich zur Voruntersuchung der Milch angewandten Instrumentes, des Galactometers, hat mir Veranlassung gegeben, eine Reihe von Milchuntersuchungen vorzunehmen, welche vorzugsweise bezweckten, die Brauchbarkeit eines andern Instruments, des Galactoskops von Vogel, namentlich zur Voruntersuchung der Milch *) festzustellen, und wird es, glaube ich, für meine Fachgenossen von Interesse sein, die Resultate dieser Prüfungen, so wie die ander-

*) Zur endgültigen Untersuchung für die Behörden gewährt jedenfalls die Bestimmung sämtlicher festen Bestandtheile grössere Sicherheit.