als 0,5 % Zucker entspricht, sofort 5 cc einer halbprocentigen Zuckerlösung hinzu, erhitzt zum Sieden, klärt durch Zusatz von $2-2\frac{1}{2}$ cc Chlorcalciumlösung und filtrirt eine kleine Probe der siedenden Flüssigkeit. Ist das Filtrat trüb, so setzt er weiter Zucker hinzu, kocht und prüft neuerdings, indem er die Filtrate immer wieder zur Probe zurückbringt, bis schliesslich ein Filtrat erhalten wird, das wasserklar und frei von Kupferoxyd ist. Wegen des mit der wiederholten Filtration verbundenen Verlustes muss der Versuch wiederholt werden mit der Abänderung, dass sofort die ganze bei der ersten Titrirung ermittelte Menge der Zuckerlösung hinzugefügt wird, und, falls eine entnommene Probe noch blau ist, mit dem Zuckerzusatz bis zur völligen Entfärbung fortgefahren wird. Nach Munk's Versuchen entspricht der Reductionswerth des normalen Menschenharns im Mittel 0,3 % Zucker (0,16 bis 0,47 %), jener des Hundeharns bei Fleischfütterung 0,285 % (0,14 bis 0,42 %). Zufuhr von Kohlehydraten hat keine Vermehrung der reducirenden Substanzen zur Folge.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Um beim Nachweise des Phenols die übliche Destillation mit Schwefelsäure zu umgehen, hat Dragendorff ermitteln lassen, wie dasselbe sich bei seinem Ausschüttel-Verfahren verhält. Nach den betreffenden Versuchen von Woldemar Jacobson*) wird Phenol von Petroleumäther (aus saurer Lösung) nur in geringen Mengen, aus complicirten Mischungen mitunter gar nicht aufgenommen, leicht dagegen von Benzol, Aether, Chloroform. Zur Isolirung des Phenols aus Speisebrei, beziehungsweise Blutmischungen wurden je 100 cc der Mischungen mit etwas verdünnter Schwefelsäure und 400 cc Alkohol von 96 % gemengt, nach 24 stündiger Maceration filtrirt, der Alkohol bei möglichst niedrer Temperatur und Luftverdünnung (circa 400—500 mm Manometerstand) abdestillirt**), der wässrige Rückstand nach dem Erkalten nochmals filtrirt, einmal zur Beseitigung von Fett etc. mit wenig Petroläther aus-

*) Beitrag zum Nachweise des Phenols im Thierkörper, Dissertation, Dorpat 1885; Pharm. Zeitschr. für Russland **25**, 324.

**) Bei einer Versuchsreihe, bei welcher man den Alkohol nicht abdestillirte, sondern in flachen Schalen bei Zimmer-Temperatur verdunsten liess, wurde ein gleich gutes — aber nicht besseres — Resultat wie beim Abdestilliren erhalten.

geschüttelt*), dann nach Abscheidung des Petroläthers mehrmals mit Benzol behandelt und die völlig klaren, wasserfreien Benzolauszüge auf Uhrgläschen verdunstet**). In allen Fällen liessen sich noch bis zu 0,001 g Phenol in solcher Menge wiedergewinnen, dass die wichtigsten Reactionen gelangen. Bei Untersuchung von Harn wurde derselbe direct mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt, wobei die im Harn normal vorkommende Phenolschwefelsäure keinen Fehler veranlasste.

Bezüglich der zum Nachweis des Phenols herangezogenen — übrigens bekannten — Reactionen darf hier wohl auf das Original verwiesen werden.

Beim Durchgang durch den Körper von Katzen erlitt das Phenol eine Umsetzung derart, dass dasselbe beim directen Ausschütteln des mit Schwefelsäure angesäuerten Harnes nicht in Benzol überging. Wurde der nach Einführung von 0,3 g Phenol in den Magen erhaltene Harn dagegen mit Salzsäure stark angesäuert und gekocht, so konnten durch Ausschütteln mit Benzol Phenolmengen isolirt werden, welche verhältnissmässig starke Reactionen gaben. Bei einer Katze (2600 g), welche nach Einführung von 0,3 g Phenol in wässriger Lösung in circa 12 Stunden zu Grunde ging, fand sich Phenol in geringer, aber doch erkennbarer Menge im Magen, Dünn- und Dickdarm, der Leber, den Nieren und in der mit dem Inhalt untersuchten Harnblase; die Milz enthielt nur geringe Spuren. Im Herzen, den Muskeln, den Lungen und im Hirn wurde kein Phenol gefunden. Bei allen diesen Untersuchungen war jedoch mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt worden, und war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass zur Zeit des Todes bereits alles Phenol in gepaarte Verbindungen übergegangen war, aus denen es erst durch das Erwärmen mit Säure wieder erhalten wurde. Fäulnissproducte thierischer Körper sind beim Nachweis des Phenols hinderlich, und wird es sehr von der längeren oder kürzeren Dauer der Fäulniss abhängen, ob man aufgefundenes Phenol als Bestätigung einer Vergiftung ansehen darf.

Nach Versuchen von Beckurts***) ist mittelst dieser Methode eine quantitative Abscheidung des Phenols (welche übrigens auch von Dragendorff nicht beabsichtigt sein dürfte W. L.) nicht möglich. Beckurts empfiehlt zu diesem Zwecke die bekannte Destillations-

*) Nur in einigen Fällen fand sich in dieser Ausschüttelung eine nachweisbare Spur Phenol.

**) Hat man grössere Mengen der Benzolausschüttelung erhalten, so kann man ungefähr die Hälfte derselben abdestilliren und den Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen.

***) Pharm. Centralhalle 28, 41.

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 angesauerter 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.