

## Ueber Phosphorvergiftung;

von

J. E. Schacht,

Apotheker in Berlin.

Der Phosphor in Substanz hat in Berlin seit mehreren Jahren eine ausgedehnte Anwendung gefunden; aus meiner Apotheke wurden im vergangenen Jahre 67 Portionen Phosphorbrei verabreicht. Dennoch sind verhältnissmässig nur wenig Vergiftungsfälle durch Phosphor bekannt geworden; in den 6 Jahren meiner amtlichen Thätigkeit bei den hiesigen Königlichen Stadt- und Kreisgerichten (welche eine Einwohnerzahl von  $\frac{1}{2}$  Million umfassen) kamen mir nur zwei Fälle versuchter oder vollführter Vergiftung durch Phosphorbrei vor. Die Literatur über diesen Zweig der gerichtlichen Chemie ist keinesweges so vollständig, als es seine Wichtigkeit wünschen lässt; ausser den Abhandlungen Buchner's (*Repert. f. d. Pharm. Bd. 88, S. 217*), Weimann's (*Archiv d. Pharm. Bd. 43. S. 312*), Gorup-Besanez's (*3. Reihe, Bd. 6. S. 313*) und Lassaigue's (*Journ. de Chim. méd. 3 Sér. T. VI. p. 208; dies. Arch. B. 61. p. 60.*) sind mir keine Arbeiten über Phosphorvergiftung bekannt\*). Es sei mir daher erlaubt, über die mir vorgekommenen zwei Fälle zu berichten und meine dabei gemachten Erfahrungen zu veröffentlichen.

Im Jahre 1848 wurde mir die Untersuchung eines Salates, aus Kartoffeln, sauren Gurken und Hering bestehend, übertragen, der jedoch seines widerlichen Geruchs wegen nicht genossen worden war. Im Dunkeln entwickelten sich aus ihm leuchtende phosphorische Dämpfe, nach dem Erwärmen erschien er als eine feurige Masse,

\*) Dem hochgeehrten Herrn Verf. dürfte zu erfahren nicht uninteressant sein, dass mir zwei Fälle amtlich bekannt wurden, in denen sämmtliche Hühner des Hühnerhofes durch den Phosphorbrei getödtet wurden, den man auch in Thüringen jetzt in grösster Ausdehnung zur Vertilgung der Ratten verwendet. Um der Fahrlässigkeit vorzubeugen, ist denn auch der Verkauf des Phosphorbreies bei uns unter dieselbe Controle gestellt worden, wie der Verkauf der Gifte überhaupt.

H. Wr.

aus welcher beim Umrühren von allen Seiten Phosphorflämmchen hervorbrachen. Eine Abscheidung des Phosphors auf mechanischem Wege gelang wegen der Anwesenheit einer grossen Menge fetten Oels nicht; ebensowenig konnte ich durch Behandlung des Salates mit Schwefelkohlenstoff u. s. w. Phosphor ausscheiden. Durch Destillation des Salates mit Wasser erhielt ich eine klare, sauer reagirende, farblose, übelriechende Flüssigkeit, welche Silbersolution reducirte und aus einer Quecksilberchloridlösung Calomel fällte. Ueberdies enthielt der Salat noch Bleioxyd, wahrscheinlich Bleizucker.

Der zweite, mir kürzlich vorgekommene Fall einer Phosphorvergiftung ist folgender:

Eine junge Schauspielerin war in ihrem Zimmer todt gefunden; sie hatte einige Stunden vorher gegen ihre Wirthin über Uebelkeit und Leibschmerzen geklagt, sich heftig erbrochen, ärztliche Hülfe jedoch abgelehnt. Die Obduction ergab keine Andeutung auf irgend ein Gift, der Magen war leer, ein ungewöhnlicher Geruch der Eingeweide wurde nicht bemerkt, Entzündung derselben war nicht vorhanden, doch erregten einige gelbliche Punkte in dem Magen die Aufmerksamkeit des Obducenten.

Magen und Speiseröhre wurde mir zur Untersuchung übersendet. Ich erfuhr den Namen des Bräutigams der Verstorbenen und erinnerte mich, dass er vor einigen Tagen Phosphorbrei auf einen Giftschein aus meiner Apotheke entnommen hatte. Auf diesen Verdacht hin erwärmte ich den aufgeschnittenen Magen in einer Porcellanschale über der Spirituslampe in einem dunkeln Orte; nach kurzer Zeit wurden einige, schnell verschwindende glitzernde Funken sichtbar.

Ich versuchte nun den Phosphor auf mechanischem Wege abzuscheiden, welches durch folgende Manipulationen gelang.

Der Magen wurde zerschnitten, die grösseren Theile mit der innern Seite nach aussen auf der flachen Hand ausgebreitet, und während aus einer Spritzflasche ein feiner Wasserstrahl darauf geleitet ward, wurden vermit-

telst eines hölzernen Spatels die Magenwände abgeschabt, die kleineren Theile dagegen in dem Spülwasser abgewaschen. Mit der Speiseröhre wurde ebenso verfahren und das Abspülwasser einige Zeit bei Seite gestellt. Darauf wurde von dem entstandenen Bodensatze, der aus einer höchst geringen Menge eines gelblichen Pulvers und aus griesartigen Fett- und Fleischklümpchen bestand, das Leichtere durch Schlämmen getrennt, bis etwa  $\frac{1}{2}$  Unze Flüssigkeit zurückblieb. Sie wurde in einen Reagenscylinder gebracht und dieser unter fortwährendem Bewegen in kochend-heisses Wasser eingetaucht. Hierdurch gelang es mir, die Fettklümpchen von dem Phosphor zu trennen; letzterer sammelte sich am Boden, erstere vereinigten sich zu einer Fetthaut an der Oberfläche der Flüssigkeit.

Dann wurde der Cylinder schnell abgekühlt und sein Inhalt in eine flache Schale gegossen; der Phosphor war zu einer Kugel von der Grösse eines grossen Stecknadelknopfes zusammengeschmolzen. Ein Theil desselben wurde zu Verbrennungsversuchen verbraucht, der Rest in einem mit Wasser gefüllten Cylindergläschen dem Untersuchungsbericht beigelegt.

Obgleich durch das erhaltene Resultat der Untersuchung die Anwesenheit des Phosphors in Substanz ausser Zweifel gestellt war, wollte ich doch die sich mir darbietende Gelegenheit zu fernern Versuchen nicht vorübergehen lassen; denn nicht jedes Mal möchte die Abscheidung des Phosphors auf mechanischem Wege gelingen. Ich zerschnitt deshalb die Theile des Magens und der Speiseröhre in kleinere Stücke, brachte sie nebst dem Spülwasser in eine tubulirte Retorte und destillirte aus dem Sandbade  $4\frac{1}{2}$  Unzen Flüssigkeit ab. Während der Destillation gingen weisse Dämpfe über, welche sich in der Vorlage verdichteten; ob sie im Dunkeln leuchteten, konnte nicht beobachtet werden. Das Destillat war farblos, klar, reagirte sehr wenig sauer und besass einen Leichengeruch. Auf verdünnte Silberlösung reagirte es sogleich nicht, nach dem Erwärmen bräunte sich das Gemisch und setzte nach und nach theils auf der Oberfläche eine dunkle, schil-

lernende Haut, theils am Boden einen braunschwarzen Niederschlag ab. Auf Quecksilberchloridlösung wirkte das Destillat nicht.

Weimann (a. a. O.) ist der Ansicht, dass man jene Reaction ohne Weiteres der phosphorigen Säure zuschreiben könne. Da jedoch die Ameisensäure, so wie einige flüchtige Oele ähnliche Reactionerscheinungen hervorbringen, darf man sich damit nicht begnügen. Am geeignetsten erschien mir der Versuch zur Umwandlung der etwaigen phosphorigen Säure in Phosphorsäure, worauf bereits die Redaction des Archivs der Pharmacie hingewiesen hat. Denn wenn in einer destillirten Flüssigkeit, welche keine Phosphorsäure enthalten kann, nach ihrer Behandlung mit Salpetersäure Phosphorsäure nachzuweisen ist, so muss das Destillat eine Oxydationsstufe des Phosphors, welche doch nur aus Phosphor in Substanz entstanden sein kann, enthalten haben.

Dem zufolge setzte ich 6 Drachmen des Destillats 4 Drachme rauchender Salpetersäure, kochte bis zu zwei Drachmen ein und theilte den Rückstand in zwei Theile; den einen Theil dampfte ich auf einem Uhrglase durch die Wärme des Dampfbades bis zur Trockne und Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure ab, der andere Theil wurde auf freiem Feuer verdampft, der Rückstand bis zum Rothglühen erhitzt, nach dem Erhalten in ein wenig Wasser gelöst und die Lösung ebenfalls auf einem Uhrglase zur Trockne verdunstet. Die Rückstände auf den Uhrgläsern löste ich in je zwei Tropfen Wasser und setzte jeder Lösung nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, 4 Tropfen verdünnte Silbersolution zu. Auf dem einen Uhrglase entstand ein weisser, auf dem andern ein gelber Niederschlag.

Ich zeigte diese Reactionen dem Herrn Geheimerath Mitscherlich und wiederholte in seinem Laboratorio den Versuch mit der übriggebliebenen geringern Menge des Destillats. Die Reactionerscheinungen traten ebenfalls ein, wenngleich weniger deutlich, augenscheinlich wegen Mangels an hinreichendem Material.

Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlasste mich zu einem directen Versuche mit einem Kälbermagen, dem eine Unze Phosphorbrei (etwa 2 Gran Phosphor enthaltend) zugesetzt war. Von diesem Gemisch wurde ungefähr der dritte Theil der Destillation mit Wasser unterworfen und  $4\frac{1}{2}$  Unze abdestillirt. Das Destillat war etwas trübe und reagirte schwach sauer; eine sehr geringe aber deutlich erkennbare Menge Phosphor in Substanz befand sich auf dem Boden der Vorlage. Das Destillat ward so weit verdünnt, dass es in verdünnter Silbersolution sogleich keinen Niederschlag hervorbrachte und eine Unze desselben mit einer Drachme rauchender Salpetersäure auf die angegebene Weise behandelt. Ich erhielt sehr deutliche Niederschläge von b- und c-phosphorsaurem Silberoxyd, so wie durch Zusatz von Magnesiamischung\*) eine reichliche Fällung von phosphorsaurem Ammoniak - Magnesia. Man darf nicht zu wenig Salpetersäure anwenden, weil sich dann ein Theil der phosphorigen Säure bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit der Oxydation entzieht. In diesem Falle erhält man statt eines trocknen Rückstandes einen nicht festwerdenden und bei der Reaction mit Silbernitrat statt eines reingelben Niederschlages einen gelbbraunen. Enthielt das Destillat ein wenig organische Substanz, so erscheint der Glührückstand durch Kohle geschwärzt und der nicht geglühte Theil bräunt sich gegen das Ende der Verdampfung. Dann muss man letztere noch einmal mit rauchender Salpetersäure behandeln, den Glührückstand dagegen in Wasser lösen, filtriren und beide Flüssigkeiten nochmals zum Kochen bringen. Der Deutlichkeit der beiden Reactionen thut diese Zwischenarbeit keinen Eintrag. Das Neutralisiren durch Ammoniak muss sehr vorsichtig geschehen, weil ein Ueberschuss das phosphorsaure Silberoxyd wiederum auflöst. Ist dies geschehen, so gelingt es nicht durch Säurezusatz die Reaction nochmals hervorzubringen, weil phosphorsaures Silberoxyd

---

\*) Durch Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in Wasser, Zusatz von Salzsäure und Uebersättigen mit Actzammoniak bereitet

sich auch in Ammoniaksalzen löst. Da ein Ueberschuss von Ammoniak die Reaction der Magnesiamischung nicht verhindert, möchte dieses Reagens dem salpetersauren Silberoxyd im Werthe gleichzustellen sein.

Es schien mir nicht unwichtig durch einen Versuch zu ermitteln, ob bei der Destillation des Phosphors mit Wasser, der mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Phosphor erst während der Destillation oxydirt, oder ob die wasserhaltige phosphorige Säure, wenn sie bereits gebildet ist, sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen kann. Ich destillirte von 1 Gran Phosphor und 4 Unzen Wasser 3 Unzen ab; der Phosphor verminderte sich etwa um die Hälfte. Die Destillation geschah in einer geräumigen Retorte mit langem engem Halse; der Kolben war lose vorgelegt, um der atmosphärischen Luft Zutritt zu gestatten. Sobald das Wasser ins Kochen kam, füllte sich der ganze innere Raum der Retorte mit dichten, weissen Nebeln, die in den Kolben hinabfielen und sich dort allmähig condensirten. Nach und nach wurden die Nebel in der Retorte weniger dicht und verschwanden endlich gänzlich, der Kolben dagegen blieb während der ganzen Dauer der Destillation von hin und her wogenden Nebeln fast undurchsichtig. Sobald jedoch die Destillation abgebrochen wurde, füllte sich der Raum über der Flüssigkeit in der Retorte aufs neue mit Nebeln an, welche erst bei dem gänzlichen Erkalten der Retorte verschwanden.

Diese Erscheinungen rühren ohne Zweifel davon her, dass der mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Phosphor durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und die entstandene phosphorige Säure unter Mitwirkung der Wasserdämpfe die Nebel bildet. Wenn der Sauerstoff der in der Retorte befindlichen atmosphärischen Luft verbraucht ist, die nachfolgenden Wasserdämpfe aber keinen fernern Zutritt derselben gestatten, hört die Nebelbildung in der Retorte auf und tritt erst dann wieder ein, wenn keine Wasserdämpfe mehr entwickelt werden und nun wiederum atmosphärische Luft in die Retorte eindringen kann.

Das Destillat war fast klar, farblos, reagirte sauer und roch etwas phosphorisch; Phosphor in Substanz konnte ich nicht auffinden. Es reducirte Silbersolution, fällte Calomel aus Quecksilberchloridlösung und gab mit Chlorbaryum und Aetzammoniak einen Niederschlag von phosphorigsaurer Baryterde. Es wurde sogleich in die gereinigte Retorte zurückgegeben und destillirt. Die zuerst übergehenden Tropfen reagirten sauer; nachdem  $\frac{1}{2}$  Unze Flüssigkeit überdestillirt war, wechselte ich die Vorlage und nun gingen  $1\frac{1}{2}$  Unze reines Wasser über. In der ersten halben Unze des Destillats waren nur Spuren phosphoriger Säure nachzuweisen.

Der Rückstand in der Retorte war farblos, wasserhell und völlig geruchlos; er verhielt sich wie eine Auflösung phosphoriger Säure, Phosphorsäure schien er nicht zu enthalten.

Mischt man 4 Tropfen officineller Phosphorsäure mit 3 Unzen Wasser, setzt einen Tropfen Aetzammoniak und Silbersolution hinzu, so erscheint noch ein deutlicher, gelber Niederschlag von c-phosphorsaurem Silberoxyd.

Der Rückstand der zweiten Destillation zeigte, gleich nachdem er aus der Retorte genommen war, diese Reaction nicht; er farbte sich braun, gab aber keinen Niederschlag; erst nach längerer Zeit oder schneller durch Erhitzen der Mischung stellte sich eine dunkle Fällung ein. Nachdem die phosphorige Säure jedoch einige Minuten der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen war, konnte in ihr auf die angegebene Weise Phosphorsäure nachgewiesen werden, deren Menge sich beim weiteren Abdampfen in einer Schale allmähig vermehrte, bis endlich der geringe Rückstand unter Ausstossen des widerlichen Geruchs nach Phosphorwasserstoff gänzlich in Phosphorsäure überging. Es scheint hiernach, dass der phosphorige Geruch des ersten Destillats von in ihm enthaltenen Phosphordampf herrührt, der sich zu Anfang der zweiten Destillation zu phosphoriger Säure oxydirte; nach seiner Austreibung blieb reine verdünnte phosphorige Säure, welche geruchlos ist, zurück. Anders kann ich mir diese Erscheinungen nicht erklären. Ist dies richtig, so geht

daraus hervor, dass wenn man in einem Destillat phosphorige Säure findet, diese nur aus Phosphor in Substanz während der Destillation entstanden, und nicht bereits gebildet vorhanden gewesen sein kann, so dass die Anwesenheit der phosphorigen Säure in einem auf ähnliche Weise erhaltenen Destillat von Phosphor in Substanz herühren muss.

Nach den obigen Resultaten meiner Untersuchung würde das Vorhandensein von Phosphor in Substanz in Eingeweiden u. s. w. unzweifelhaft anzunehmen sein, wenn

- 1) die Eingeweide u. s. w. in einem passenden Gefässe erhitzt, im Dunkeln Phosphorflämmchen erblicken lassen, und wenn
- 2) entweder es gelingt, den Phosphor nach der angegebenen Methode auf mechanischem Wege auszuscheiden;

oder das unter Wasserzusatz erhaltene Destillat der Eingeweide u. s. w., wenn es nicht Phosphor in Substanz enthält, auf Silbersolution reducirend einwirkt und nach der beschriebenen Behandlung mit Salpetersäure in demselben Niederschläge von gewöhnlichem und pyrophosphorsaurem Silberoxyd oder von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia erzeugt werden können.

Weimann (a. a. O.) ist der Meinung, dass wenn man bei einer solchen Untersuchung Phosphor vermuthet und gefunden hat, die fernere Prüfung auf andere Gifte unnöthig sei. Ich bin dieser Ansicht nicht und habe die Untersuchung fortgesetzt, welche jedoch nur ein negatives Resultat gab. Wie nothwendig aber die weitere Untersuchung gewesen, geht daraus hervor, dass, wie mir späterhin bekannt geworden, der Angeklagte behauptet, die aus meiner Apotheke entnommene Phosphorlatwerge selbst genossen zu haben, während seine Braut sich durch Arsenik vergiftet habe. Die fortgesetzte Untersuchung stellte jene Aussage als eine Unwahrheit dar und giebt dem Untersuchungsrichter einen neuen Beweis gegen den Angeklagten in die Hand.

