

42,92 MgO, 37,76 CO², 19,32 H²O), wahrscheinlich weil sie vom Fabrikanten in der Wärme getrocknet war.

Durch Kochen von wässriger 2fach-kohlensaurer Magnesia (d), oder durch Einleiten von Dampf in diese Lösung (e) dargestellte Präparate zeigten lufttrocken die nachstehende Zusammensetzung

	d.	e.
MgO	40,38	40,05
CO ²	36,69	36,49
H ² O	23,43	23,89
	<hr/> 100,50	<hr/> 100,43.

Aufsuchung von Phosphor im Harn bei Vergiftungsfällen und die dabei angetroffenen Producte.

Von Professor Francesco Selmi in Bologna.¹

Der Angabe Dragendorff's, dass in Phosphorvergiftungsfällen die Untersuchung der Fäces und des Harns ohne Nutzen sei, bin ich bereits früher in einer in den Abhandlungen der Academie der Wissenschaften des Instituts von Bologna enthaltenen Arbeit entgegengetreten. Ich zeigte dort, dass der Harn einer Person, welche Phosphor in selbstmörderischer Absicht verschluckt hatte, phosphorhaltige Producte lieferte, welche sich im normalen Harn nicht finden und bestätigte diese Beobachtung am Harn von Hunden, denen Professor Vella wiederholt Phosphorstückchen in ihrem Futter gereicht hatte. Später bot mir Professor Belluzzi die Gelegenheit, den Harn einer Person zu untersuchen, welche Wasser verschluckt hatte, in welchem einige Zündholzköpfe digerirt worden waren. Da ich persönlich ausser Stande war, die bezüglichen Untersuchungen auszuführen, so übertrug ich dieselben meinen Schülern Dr. Leone Pesci und Cesare Stroppa, welche zu folgenden Resultaten gelangten:

1) Harn mit Phosphor vergifteter Personen, auf niederer Temperatur erhalten, so dass Fäulniss nicht eintritt, entwickelt Phos-

1) Nach einem Separatabdrucke mitgetheilt von Professor Husemann in Göttingen.

phorwasserstoff oder ein anderes flüchtiges phosphorhaltiges Product, welches Silbernitratpapier zu bräunen im Stande ist.

2) Beim Erwärmen desselben auf dem Wasserbade und in einer Wasserstoffatmosphäre resultirt ein phosphorhaltiges Destillat.

3) Der Harn verhält sich ausserdem bei einer auf die niederen Oxydationsstufen des Phosphors gerichteten Untersuchung so, als ob diese in Wirklichkeit darin existirten.

Bekanntlich existirt auch eine ältere Angabe von Vauquelin, wonach sein Harn im Dunkeln phosphorescirte, als er sich Phosphordämpfen ausgesetzt hatte. Bouis berichtet, dass bei Phosphorvergiftung mitunter ein starker Gehalt an Eiweiss und an Phosphaten vorkam und dass, wenn der Harn mit dem Katheter entnommen wurde, ein Leuchten im Mitscherlich'schen Apparate beobachtet werden kann.

Alle diese Facta sprechen offenbar dafür, dass der Gerichtschemiker in dem Harn mit Phosphor Vergifteter ein Material besitzt, welches zur Constatirung des Thatbestandes von einer gewissen Bedeutung ist und dass die chemische Untersuchung desselben nicht unterlassen werden darf.

Neuerdings bot sich mir die Gelegenheit aufs Neue, die Untersuchung über den Harn bei Phosphorvergiftung zu vervollständigen, indem mir durch Professor Brugnoli der Urin eines in das hiesige Ospedale Maggiore aufgenommenen, an Phosphorismus acutus leidenden Kranken zur Verfügung gestellt wurde. Da eine relativ grosse Menge zu Gebote stand, nahm ich mir vor, mich nicht bloss mit einer weiteren Bestätigung der früheren Thatsachen zu begnügen, sondern dabei auch einen geeigneten Process zu studiren, mittelst dessen es zu erkennen möglich war, in welchem Zustande der Phosphor im Harn existirte, und den Gang auszumitteln, welchen der Gerichtschemiker zu verfolgen hat, um mit Gewissheit behaupten zu können, dass ein gegebener Harn phosphorhaltig war. Die Resultate, welche ich dabei erhielt, wurden von grösserer Wichtigkeit, als ich voraussetzen konnte, indem sie zur Aufklärung der Art und Weise, in welcher ein Theil des eingeführten Phosphors im Organismus wirkt, beitragen können und eine Stütze für einige schon früher von mir ausgesprochene Ansichten über die Zweckmässigkeit, behufs der Diagnose gewisser Krankheiten eingehendere Harnanalysen als bisher zu machen, gewähren.

Die Vergiftung betraf einen 31jährigen Mann, der in Folge psychischer Erregungen Abends 7 Uhr ein Glas voll Wasser und Essig, in welchem der Inhalt von vier Zündholzschachteln vom Preise eines Soldo macerirt war, trank und 4 Stunden darauf sehr aufgereggt wurde, gegen Mitternacht Schmerzen im Epigastrium und Abdomen und 2 Stunden später Erbrechen bekam, das sich bis 6 Uhr Morgens häufig wiederholte. Die Aufnahme in das Hospital erfolgte erst um 6 Uhr Abends, fast 24 Stunden nach Einführung des Gifts. Der Kranke erhielt am folgenden Tage ein Purgans und eine Potio magnesica, später Oleum Terebinthinae. Der erste Harn wurde in der Nacht nach der Aufnahme ins Hospital aufgefangen, zwei andere Proben stammten aus der folgenden und nächstfolgenden Nacht. Der Fall verlief günstig, so dass der Patient in drei Wochen auf dem Wege der Besserung sich befand.

Harn des ersten Tages.

Derselbe war von gewöhnlicher, etwas dunkler Farbe und ohne merklichen und besonderen Geruch, reagierte sauer und trübte sich ein wenig beim Erwärmen. In ein Proberöhrchen gegossen, bräunte sich ein darüber aufgehängter Streifen mit Silbernitrat getränkten Papiers in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Die Gesamtmenge betrug 240 C.C., von denen 30 zu der angegebenen Voruntersuchung verwandt wurden. Die Untersuchung des Rests wurde sofort, um Zersetzung zu verhüten, begonnen und dabei in folgender Weise verfahren.

Behandlung des Harns mit Bariumhydrat und Alkohol. Ich setzte dem Harn so viel Bariumhydrat hinzu, dass die Reaction dauernd alkalisch wurde, wonach sich nur ein höchst unbedeutender Ammoniakgeruch entwickelte, und übergoss dann mit soviel absolutem Alkohol (2 Volumen), bis kein Niederschlag mehr stattfand, worauf ich die Mischung stehen liess. Ich brachte dann in den Hals des Recipienten einen Streifen Bleiacetatpapier und einen zweiten mit Silbernitrat getränkten. Am folgenden Morgen war das Bleipapier unverändert, während das Silberpapier gebräunt erschien, jedoch nur im geringen Maasse. Nachdem ich das letztere mit Königswasser zerstört, den Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen, die Säure mit ein wenig Wasser verdünnt und vom Chlorsilber decanthirt hatte, dampfte ich abermals ein und behandelte mit heisser Salpetersäure behufs Zerstörung aller

organischer Substanzen. Mittelst der Molybdänreaction konnte ein deutlicher Beweis für Phosphorsäure nicht erhalten werden.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde vom Barytniederschlage abfiltrirt und der Niederschlag nach mehrmaligem Auswaschen mit Alkohol auf die Anwesenheit der niederen Oxydationsstufen des Phosphors in folgender Weise geprüft:

Prüfung des Niederschlags auf niedrigere Säuren des Phosphors. Ich nahm Zink und verdünnte Schwefelsäure, beide von bekannter Reinheit, brachte diese in eine Wulf'sche Flasche und leitete das sich entwickelnde Gas zunächst zur Reinigung durch ein wenig Wasser, dann in eine Silbernitratlösung. Nach Zusatz des im Wasser vertheilten Barytniederschlags entstand viel Schaum, weshalb der Process nur langsam vorschritt. Nach zweitägiger Dauer desselben fanden sich in der Silbernitratlösung sparsame schwarze Flecken. Nachdem ich Chlorwasserstoffsäure dem Silbernitrat hinzugesetzt und bis zum Verschwinden der schwarzen Flocken erwärmt hatte, decanthirte ich die klare Flüssigkeit, dampfte nach Zusatz von 2 oder 3 Chlornatriumkrystallen zur Trockne ab, löste den geringen Rückstand in Salpetersäure und erhielt nun mit dem Molybdänreagens den bekannten citronengelben Niederschlag, den dasselbe mit Phosphorsäure giebt.

Hieraus erhellt, dass mit dem Baryt sich eine phosphorhaltige Substanz abgeschieden hatte, welche die Fähigkeit besass, Phosphor an nascirenden Wasserstoff abzugeben, wie das bei den unteren Säurestufen des Phosphors der Fall ist. Die schwache Molybdänsäurereaction beweist, dass die Menge des in diese Oxydationsstufen übergeführten Phosphors nur gering war.

Destillation der alkoholischen Lösung. Die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde in eine Retorte gethan, in deren Tubulus ein in eine Silbernitratlösung enthaltendes Glas tauchendes Glasrohr befestigt war. Die Destillation geschah unter einem Kohlensäurestrom. Es entstanden dabei in dem Silbernitrat schwarze Flocken in nur geringer Menge.

Um zu erfahren, ob die Bildung derselben von Phosphorgas oder von Schwefelwasserstoff herrühre, fügte ich soviel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass alles Silber gefällt wurde, erwärmte, nahm wieder mit etwas verdünnter und heisser Salpetersäure zweimal auf, decanthirte die klaren Flüssigkeiten, setzte einige Körn-

chen Chlornatrium¹ hinzu, verdampfte zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Salpetersäure auf und setzte das Molybdänsäurereagens zu. Es gab die Reaction der Phosphorsäure, wodurch es klar wurde, dass der Dampf oder das durch den Kohlensäurestrom während der Destillation fortgeführte Gas entweder Phosphor oder Phosphorwasserstoff oder eine flüchtige Phosphorverbindung enthält, welche Silbernitrat zu reduciren vermag.

Die Destillation des Alkohols wurde im Marienbade fortgesetzt, bis fast der ganze Alkohol in die Vorlage übergegangen war. Die in der Vorlage gesammelte Partie war vollkommen farblos und reagirte schwach alkalisch, während die in der Retorte gebliebene wässrige Portion sauer geworden war. Letztere prüfte ich mit alkoholischen Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberbijdid. In der Silbernitratlösung entstand absolut keine Bräunung, ebensowenig Gelbfärbung mit dem Quecksilberbijdid, während in der letztgenannten Lösung nach einiger Zeit eine immer mehr zunehmende citronengelbe Trübung auftrat. Das Fehlen der Silbernitratreaction schliesst das Vorhandensein von Phosphor als solchem oder in Form von Phosphorwasserstoff aus, da nach meinen früheren Erfahrungen eine alkoholische Lösung von Phosphor bis $\frac{1}{1000}$ Mg. ausreicht, sofortige Bräunung des Silbernitrats und den Absatz eines deutlichen Präcipitats im Laufe mehrerer Stunden zu bewirken, während mit Quecksilberjodid bei denselben minimalen Verhältnissen schwache Gelbfärbung in 10 — 15 Min. entsteht, ohne dass die Flüssigkeit sich trübt.

Nachdem so die Abwesenheit von freiem Phosphor oder Phosphorwasserstoff erwiesen war, blieb noch zu untersuchen, ob der Alkohol den Phosphor in einem von den beiden genannten Zuständen verschiedenen Status oder sonst eine bemerkenswerthe Substanz enthalte.

Weitere Destillation des Alkohols nach zuvorigem Ansäuern. Zu den alkalisch reagirenden Destillaten fügte ich Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und destillirte aufs Neue auf dem Marienbade im Kohlensäurestrom.

1) Das Chlornatrium ist durchaus nöthig, da es die Phosphorsäure verhindert, sich durch Verflüchtigung zu verlieren, wenn man zur schliesslichen Zerstörung des Kohlenrückstandes calciniren muss; die Phosphorsäure bleibt dann als phosphorsaures Natrium fixirt.

Die in der Retorte gebliebene wässrige Flüssigkeit erschien farblos und kaum getrübt und zeigte stark saure Reaction. Von dem Betrage (30 C.C.) nahm ich den sechsten Theil und oxydirte mit Salpetersäure unter Zusatz von 2 — 3 Chlornatriumkryställchen. Nach völliger Zerstörung der organischen Materie mittelst Salpetersäure und Glühen wurde der höchst unbedeutende Rückstand in Salzsäure gelöst und mit dem Molybdänreagens auf Phosphorsäure geprüft, deren Gegenwart auch durch Gelbfärbung und das gewöhnliche gelbe Präcipitat nachgewiesen wurde. Die Anwesenheit von Phosphor in dem betreffenden Untersuchungsmaterial ist hierdurch dargethan.

Die anderen $\frac{5}{6}$ derselben Flüssigkeit wurden mit Barytwasser bis zur deutlichen Alkalescenzen versetzt und mit Aether geschützt, welchen ich mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser behandelte. Nach Verdunsten hinterblieb ein trüber Rückstand, der mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure, mit Tannin und mit Platinchlorid Niederschläge gab, mit letzterem blassgelbe octaëdrische Krystalle, welche denen von Chlorplatinammonium glichen. Wenn die hieraus sich ergebende Annahme, dass Ammoniak vorhanden sei, auch durch das Nessler'sche Reagens bestätigt wurde, so deutete der mit Tannin und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure erhaltene Niederschlag doch auf das Vorhandensein einer anderen Base. Bei spontaner Verdunstung gab die chlorwasserstoffsäure Verbindung die dendritische Form des Ammoniaksalzes. Bei Behandlung mit Salpetersäure und etwas Chlornatrium in der angegebenen Weise verrieth sich nicht die mindeste Spur von Phosphor. Es ergab sich somit, dass die phosphorhaltige Materie nicht vom Aether aufgenommen, sondern in der mit Aether erschöpften Flüssigkeit zu suchen sei.

Nachdem ich mich davon überzeugt hatte, dass die Alkalinität dieser Flüssigkeit nicht von Baryt herrühre, filtrirte ich und behandelte den fünften Theil des Filtrats mit Salpetersäure und einem Kochsalzkrystalle. Nach völligem Verjagen der Salpetersäure blieb viel schwer oxydirbare, kohlenstoffhaltige Substanz zurück, welche durch Glühen zerstört wurde. Mit dem wieder in Salpetersäure aufgelösten Rückstande erhielt ich die Phosphorsäurereaction.

Die übrigen $\frac{4}{5}$ wurden mit Salzsäure neutralisirt und die neutrale Flüssigkeit mit Natriumhydrat im Vacuum getrocknet. Es hinterblieb eine weisse Salzmasse in grossen zugespitzten Tafeln, die mit absolutem Alkohol behandelt ein die geringere Menge bilden-

des löslichen und ein den Haupttheil der Masse ausmachendes unlösliches Salz lieferte. Nach Filtriren des Alkohols gaben zwei C.C. desselben, auf einem Uhrglase verdunstet, ein schönes weisses, durchsichtiges krystallinisches Salz, das in wässriger Lösung mit Tannin unmittelbar eine weisse Fällung und mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure sofort einen kermesrothen, nicht krystallisirenden Niederschlag gab, mit Quecksilberchlorid sich trübte, dagegen mit Goldchlorid und Platinchlorid keine Fällung erzeugte. Die übrige Portion bei 40° verdunstet, lieferte ein weisses Salz, welches von einem gelblichen Hofe umgeben war, offenbar in Folge eingetretener Decomposition, da sich die ganze Masse nicht wieder in Alkohol löste. Nach abermaligem Verdunsten der zweiten alkoholischen Lösung und Wiederaufnahme des Rückstandes in Wasser trat mit Gerbsäure nur eine Trübung, mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein weit weniger reichlicher Niederschlag ein, während mit Platinchlorid alsbald ein reichlicher blassgelber Niederschlag erfolgte. Goldchlorid und Quecksilberchlorid brachten weder Trübung noch Niederschlag hervor. Es war somit beim Verdunsten in höherer Temperatur Zersetzung in Ammoniak eingetreten.

Den ganzen Rest behandelte ich in der wiederholt angegebenen Weise zum Nachweise des Phosphors, und zwar mit positivem Resultat.

Die nicht vom Alkohol aufgelöste Salzportion wurde von Tannin und Jod-Jodwasserstoffsäure nicht gefällt, wohl aber vom Platinchlorid und von Nessler's Reagens. Phosphor war nicht vorhanden.

Der Harnrückstand in der Retorte nach Abdestilliren des Alkohols, mit welchem der Urin anfänglich gefällt war, welcher nun der Untersuchung unterworfen wurde, war von dunkelgelber Farbe und saurer Reaction. Mit Baryt alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, welches dadurch stark alkalisch wurde und ausserdem schwach opalisirte, was, wie ich mich überzeugte, nicht von aufgenommenem Baryt herrührte, hinterliess er nach Abdestilliren des Chloroforms einen gelbbraunen Rückstand, von welchem der geringere Theil sich farblos in Wasser auflöste, während der grössere Theil nur in Alkohol löslich war und das Verhalten eines Harzes zeigte.

Die wässrige Lösung war bitter, bläute geröthetes Lackmuspapier kaum, gab mit Tannin und jodhaltiger Jodwasserstoffsäure

nicht krystallinische Niederschläge, mit Platinchlorid keine Fällung, mit Chlorgold eine Trübung, die in Kurzem zu Metall reducirt wurde und trübte sich mit Quecksilberchlorid. Die geringe Menge dieser Substanz verhinderte eine genaue Untersuchung, doch wurde ein Stoff dieser Art auch in einem nichtphosphor- aber eiweisshaltigen Harne nach Behandlung mit Baryt und Chloroform constatirt.

Das abdestillirte alkalisch reagirende Chloroform schüttelte ich mit etwas, mit Salzsäure angesäuertem Wasser bis zur Neutralisation und liess es bei niederer Temperatur verdunsten. Bei einem gewissen Concentrationsgrade entwickelte sich Geruch nach Coniin. Ueber Natriumhydrat unter einer Glasglocke getrocknet, hinterblieb eine weisse, krystallinische Masse, welche beim Herausnehmen aus der Glocke einen schwachen Coniingeruch, der sich beim Stehen an der Luft verlor, aushauchte. Die Krystalle hatten prismatische Form. Nach Wiederauflösen des Hydrochlorids in Wasser prüfte ich ein wenig mit Alkali, wobei ein sehr schwacher Geruch nach Trimethylamin auf kurze Zeit sich bemerklich machte, auf welche kein anderer Geruch folgte. Dieselbe Lösung trübte sich mit Gerbsäure kaum und nur nach und nach, gab mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure einen gelbrothen Niederschlag, der später in braunen Täfelchen krystallisirte, und erzeugte mit Platinchlorid ein krystallinisches Sediment, mit Chlorgold Trübung, ohne spätere Reduction, mit Quecksilberbichlorid keine Trübung, mit Wismuthkaliumjodid hellgelbe Fällung. Der krystallinische Niederschlag mit Platinchlorid zeigte Form und Farbe des Platinsalmiaks, daneben auch einzelne dickere und mehr intensiv gelb gefärbte Krystalle, wie sie das Platin-Trimethylaminchlorid zu haben pflegt. Mit Phosphormolybdänsäure wurde kein Niederschlag erhalten, doch wurde der Tropfen beim Concentriren undurchsichtig und hinterliess einen weissen, in Wasser nicht wieder löslichen Rückstand. Palladiumnitrat gab weder Trübung noch Fällung. Die Prüfung des fraglichen Alkaloids auf Phosphorgehalt ergab negatives Resultat.

Schliesslich wurde die mit Chloroform erschöpfte wässrige Flüssigkeit der Einwirkung des Zinks und der Schwefelsäure unterworfen und das sich entwickelnde Gas in Silbernitratlösung geleitet, in welcher es einen reichlichen schwarzen Niederschlag erzeugte. Bei Untersuchung des Filtrats und des Niederschlages auf Phosphor wurde ein negatives Resultat erhalten.

Harn der beiden folgenden Tage.

Der Harn des zweiten Tages war etwas mehr gefärbt, von saurer Reaction und schwachem aromatischem Geruche. Ein darüber aufgehängtes, mit Silbersalpeter getränktes Papier zeigte nach 16 Std. keine Reduction in Braun, nur ein kaum wahrnehmbares Grau. Der Harn trübte sich beim Erwärmen; die Trübung wurde bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure stärker und die Farbe dunkler, während gleichzeitig ein deutlicher Harzgeruch als Folge der bereits eingeleiteten Terpenthinöleur sich zu erkennen gab. Weisse Flocken mit einigen braunen Partikelchen, etwa ein Drittel des Volumens ausmachend, setzten sich nieder. Die Gegenwart von Eiweiss in, wenn nicht beträchtlicher, so doch in nennenswerther Menge, war somit sicher gestellt.

Der Harn des dritten Tages war dunkler als der des vorhergehenden, sauer und von etwas aromatischem Geruche. Beim Erwärmen trübte er sich schwach; bei Zusatz von Salpetersäure wurde er unter Entwicklung eines myrrheähnlichen Geruchs duntenschwarz und setzte mit der Zeit einen weniger als $\frac{1}{10}$ des Gesamtvolums ausmachenden pulverigen, schwarzen Bodensatz ab.

Bei der geringen Quantität (150 C.C. von jedem Harn) wurde die Untersuchung beider gemeinsam vorgenommen.

Nach Sättigung mit Barythydrat fällte ich mit Alkohol. Das mit Alkohol ausgewaschene und mit nascirendem Wasserstoff behandelte Barytpräcipitat gab in Silbernitratlösung schwarze Flocken und gelang darin der Nachweis des Phosphors. Die alkalische Flüssigkeit, aus der das Präcipitat entfernt war, wurde destillirt bis zur Verjagung des gesammten Alkohols. Auch diesmal reagirte das Destillat schwach alkalisch und der wässrige Rückstand in der Retorte sauer. Ich machte den Alkohol mit Salzsäure schwach sauer und destillirte aufs Neue im Kohlensäureströme, bis aller Alkohol wieder erhalten war, wobei ich das Gas in Silbernitratlösung leitete. Bei der Untersuchung des Silbernitrats und der darin gebildeten braunen Flocken auf die Anwesenheit von Phosphor wurde positives Resultat erhalten.

Dieses Mal wollte ich auch untersuchen, ob der rückdestillirte Alkohol eine Phosphorverbindung enthielte. Ich nahm die Hälfte desselben, liess Chlorgas an einem dunkeln Orte, bis die Flüssigkeit sich gelb färbt, hindurchstreichen, verdunstete in Marienbade

unter Zusatz von 2—3 Kochsalzkörnchen und oxydirte den Rückstand mit Salpetersäure. Auch hier wurde Phosphor gefunden.

Die in der Retorte zurückgebliebene saure und aromatisch riechende Flüssigkeit hinterliess nach Verdunsten bei mässiger Wärme eine weisse Salzmasse, umgeben von einem gelbbraunlichen Kreise eines nicht wieder in Wasser löslichen Stoffes. Dieselbe entwickelte starken Geruch nach Ammoniak, mit Geruch nach faulen Fischen gemengt. Ich stellte sie unter eine Glasglocke mit Natronhydrat in Stücken, um ihr die Feuchtigkeit und die überschüssige Salzsäure zu entziehen, und verrieb dann mit absolutem Alkohol, wobei das Ammoniaksalz ungelöst blieb.

Nach Zusatz von $\frac{1}{3}$ Aether zu der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit setzte sich neben Salmiak ein Salz einer anderen flüchtigen Base ab, die bei Behandeln mit kaustischem Kali deutlich ammoniakalischen und Fischgeruch entwickelte. Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit färbte sich gelblich. Bei mässiger Temperatur verdunstet, hinterliess sie eine weisse Salzmasse, die sich vollständig in Wasser löste, während die vorhandenen Häutchen färbender Materie nicht löslich darin waren.

Die wässrige Flüssigkeit, welche stark eingeeengt mit Kalilauge den Geruch nach Ammoniak und faulen Fischen entwickelte, gab folgende Reactionen: Mit Tannin trat zunehmende Trübung, keine Fällung; mit Goldchlorid Trübung und später Abscheidung von blassgelben Flocken, die sich hernach zu metallischem Golde reducirten, ein. Gegen Platinchlorid verhielt sie sich wie sehr verdünnte Salmiaklösung. Wurde in einem Tropfen jodhaltiger Jodwasserstoffsäure ein wenig von der festen Substanz gelöst, so entstand ein brauner Niederschlag, der unter dem Mikroskope dünne, braune, zu 2 oder 3 vereinigte oder sternförmig gruppirte Täfelchen bildete; nach anderthalb Stunden waren die Krystalle verschwunden und an ihre Stelle andere grössere rhombische Tafeln getreten, welche nach $\frac{1}{2}$ Stunde ebenfalls verschwanden und sich in farnkrautähnliche Blätter verwandelten, die später zu Grunde gingen.

Die angegebenen Charaktere kommen weder dem Methylamin noch dem Propylamin zu, mit dem der Körper die Reactionen mit Tannin, Goldchlorid und Kaliumwismuthjodid theilt.

Um zu untersuchen, ob es sich um eine phosphorhaltige flüchtige Base handle, oxydirte ich mit Salpetersäure und etwas

Chlornatrium einen Theil der Substanz und erhielt mit dem Molybdänsäure-Reagens einen verhältnissmässig reichlichen citronengelben Niederschlag. Das durch den absoluten Alkohol ausgeschiedene Chlorammonium war dagegen nicht phosphorhaltig.

Die in der Retorte bei der ersten Destillation des Alkohols zurückgebliebene wässrige Partie wurde mit Bariumhydrat alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Nach Trennung des Chloroforms entfernte ich daraus mittelst einiger C. C. Wasser und 3 Tropfen Salzsäure alle darin enthaltene basische Substanz. Nach spontaner Verdunstung eines Theiles der Säure hinterblieb eine farblose und krystallinische Salzverbindung, welche die folgenden Reactionen gab:

Mit Gerbsäure trat unmittelbar weisse Fällung ein. Durch jodhaltige Jodwasserstoffsäure bildete sich ein kermesrother Niederschlag, der unter dem Mikroskope anfangs braune Tröpfchen bildete, von denen einige nach 2 Std. Tendenz, in rhombische Tafeln zu krystallisiren, zeigten, und an deren Stelle am folgenden Tage gelbe bis bräunliche Krystalle getreten waren. In einigen Tropfen wurde eine Zuspitzung der Krystalle beobachtet. Platinchlorid hatte anfangs keine Wirkung; nach einer gewissen Zeit aber setzten sich einige Platinsalmiak-Octaëder ab, dann andere grössere, nierenförmige, intensiv goldgelbe Krystalle, in Begleitung von einzelnen fast farblosen, langen und zugespitzten Tafeln. Goldchlorid gab augenblickliche leichte Trübung, die später zunahm; an den folgenden Tagen reducirte sich ein Theil des Goldes. Quecksilberchlorid erzeugte erst nach einer Stunde eine nicht zunehmende Trübung. Kaliumwismuthjodid gab sofort ein hellgelbes Präcipitat, welches später mennigroth wurde. Phosphormolybdänsäure erzeugte unmittelbare weisse Fällung.

Das chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirte in eigenthümlichen Formen und war etwas zerfliesslich. Mit Salpetersäure behandelt und geglüht gab es in salpetersaurer Lösung die Molybdänreaction unter Bildung eines relativ reichlichen citronengelben Niederschlages. Es handelte sich somit um eine phosphorhaltige Base.

Ergebnisse und Betrachtungen.

Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

a) Für den ersten Harn, der in der nächsten Zeit nach der Vergiftung gelassen wurde.

1) Dass derselbe ein Gas oder einen Dampf entwickelte, der Silbersalpeterpapier bräunte, Bleiacetatpapier dagegen nicht färbte;

2) dass er eine unbedeutende Menge Eiweiss enthielt;

3) dass darin eine der niederen Säuren des Phosphors oder wenigstens eine Verbindung enthalten war, die, von Baryt in spirituöser Lösung fällbar, mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff zu bilden vermag;

4) dass derselbe ein höchst flüchtiges phosphorhaltiges Product, Ammoniak und ausserdem zwei flüchtige Basen, von denen die eine phosphorhaltig war, lieferte, welche Substanzen mit dem Alkohol übergingen, als die alkoholische Flüssigkeit, mit dem der Harn behandelt war, destillirt wurde;

5) dass derselbe auch zwei andere organische Basen lieferte, eine fixe und eine flüchtige, welche mit Hülfe von Chloroform aus dem wässrigen und sauren Rückstande der zweiten Destillation des Alkohols extrahirbar waren;

6) dass derselbe neben dieser flüchtigen Base noch ein Product in höchst geringer Menge lieferte, das den Geruch des Coñiins besass, ausserdem noch etwas Trimethylamin und

7) dass die erwähnte flüchtige Base keinen Phosphor enthielt.

b) Für den Urin des zweiten Tages, nach begonnener Terpenthinölcur:

1) Dass derselbe kein Gas oder Dampf entwickelte, durch welches Silbersalpeterpapier gebräunt wurde und

2) dass er Eiweiss in deutlicher Menge neben den Producten des Terpenthinöls enthielt.

c) Für den Harn des dritten Tages:

1) Dass in Uebereinstimmung mit dem Harn des zweiten Tages Exhalation eines Silbernitratpapier bräunenden Gases oder Dampfes nicht stattfand und

2) dass derselbe nur Spuren von Eiweiss, dagegen reichlich Gallenfarbstoff und Umwandlungsproducte des Terpenthinöls enthielt.

d) Für die vereinigten Harne des zweiten und dritten Tages:

1) Dass mit Baryt und Alkohol ein Präcipitat entstand, aus welchem mit nascirendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff sich entwickelte;

2) dass dieselben bei der Destillation des Alkohols Ammoniak in reichlicher Menge, eine flüchtige und phosphorhaltige Base und ein anderes, ebenfalls flüchtiges und phosphorhaltiges Product lieferten und

3) dass mittelst Chloroform eine besondere, stark phosphorhaltige Base erhalten wurde, welche von der auf gleiche Weise gewonnenen Base aus dem Harn des ersten Tages dargestellt wurde, verschieden war.

In toxicologischer Beziehung ergibt sich somit eine neue Bestätigung für die Thatsache, dass bei der Phosphorvergiftung behufs deren Constatirung die Harnuntersuchung kostbare Daten liefert und mitunter sogar das einzige Mittel darstellen kann, in Fällen, wo Genesung folgt, die Ableitung der Erkrankung von der Einführung von Phosphor zu erweisen oder zu widerlegen.

Der Fall spricht auch für die Verwendung des Terpenthinöls als Antidot bei Phosphorismus. Die Harnanalyse zeigt, dass nach wiederholter Darreichung von Terpenthinöl der Eiweissgehalt des Harns sich verlor und gewisse consecutive Producte eine Veränderung erfuhren.

Aus den gefundenen Producten erhellt mit Sicherheit, dass ein Theil des Phosphors, indem er sich oxydirt, abgesehen von der durch andere nachgewiesenen Vermehrung der Phosphate, sich auch in eine der niederen Säurestufen des Elements verwandelt, während ein anderer Theil die Albuminate und sonstigen unmittelbaren thierischen Grundstoffe angreift und daraus phosphorhaltige Verbindungen erzeugt.

In der Anfangsperiode vor Einleitung der Cur ist zu bemerken, dass unter den flüchtigen und basischen Stoffen einer den Geruch des Coniins besass, welches auch unter den Producten der cadaverösen Zersetzung und der Decomposition des Eiweisses bei niedriger Temperatur sich findet. Wenn nach Einleitung der Cur das Eiweiss in Kurzem verschwindet, so ist dies nicht in gleicher Weise mit den Decompositionsproducten der Fall, welche übrigens von den in früherer Zeit erhaltenen abweichen und in ihrem Phosphorgehalte die ersten übertreffen können. Die Frage, in wie weit dabei die antidotische Cur influirt, bedarf eines beson-

deren Studiums. Möglich ist es aber auch, dass die phosphorhaltigen Basen, sowohl die primären als die secundären, vorher in einem Eingeweide aufgespeichert waren, sei es in der Leber oder in einem anderen, von wo sie erst nach und nach eliminirt werden.

Sehr bedeutendes Interesse scheinen diese Untersuchungen auch für den practischen Arzt zu haben, da, wo es sich darum handelt, jene vom Phosphorismus acutus klinisch nicht zu trennende Affection zu diagnosticiren, welche als Icterus gravis oder hemorrhagicus bezeichnet wird und mit welcher sich in Italien besonders Professor Brugnoli beschäftigte. Da das bei derselben constatirte Vorkommen von Leucin und Tyrosin auch bei acuter Phosphorvergiftung beobachtet wurde, ist die Existenz der flüchtigen phosphorhaltigen Verbindungen und namentlich die der phosphorhaltigen Basen besonders ins Auge zu fassen. Allerdings ist a priori das Vorkommen letzterer im Urin bei Icterus gravis nicht auszuschliessen, weil bei einer hochgradigen Zersetzung der Eiweissstoffe, wie sie bei jener Affection anzunehmen ist, in Analogie mit meinen Untersuchungen über die Zersetzungen des Eiweiss sich aus demselben nicht allein schwefelhaltige, sondern auch phosphorhaltige Verbindungen bilden, die Möglichkeit der Entstehung letzterer im Organismus und der Elimination derselben durch die Nieren gegeben ist.

Durch Professor Brugnoli erhielt ich ein Liter Harn von einem an Icterus gravis Leidenden zu chemischer Untersuchung. Dieser Urin war von schön goldgelber Farbe, saurer Reaction und eiweissfrei. Ich behandelte ihn mit Barythydrat und absolutem Alkohol, trennte das Präcipitat und destillirte die alkoholische Flüssigkeit im Kohlensäurestrom, den ich schliesslich in Silbernitratlösungen leitete. Während der Destillation begann das Silbersalz sich zu bräunen und setzte schwarze Flocken ab, welche Sulphür oder eine Phosphorverbindung sein konnten. Indem ich diese in der oben beschriebenen Weise untersuchte, überzeugte ich mich, dass Phosphor auch nicht einmal spurenweise vorhanden war.

Der destillirte Alkohol war alkalisch, ebenso auch der wässrige Harnrückstand in der Retorte. Ich neutralisirte den Alkohol mit Salzsäure und destillirte aufs Neue; nach Abdampfen des wässrigen Rückstandes, welcher schwach sauer reagirte, hinterblieb ein Salz, welches ausschliesslich aus Salmiak bestand.

Die bei der ersten Destillation des Alkohols in der Retorte verbliebene wässrige Harnportion machte ich mit Barytwasser stärker alkalisch und schüttelte mit Chloroform, welches durch Aufnahme einer gewissen Menge Gallenfarbstoff sich gelblich färbte. Ich trennte die Basen mittelst schwach mit Salzsäure angesäuerten Wassers, das sich ebenfalls, jedoch nur leicht, gelblich färbte. Um die Basen in reinem Zustande zu erhalten, machte ich mit Baryt alkalisch und theilte in zwei Portionen, von denen ich die eine mit Aether, die andere mit Chloroform schüttelte. Nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und spontanem Verdunsten, bekam ich zwei äusserst schwache Rückstände, welche beide eine basische Substanz enthielten, über deren nähere Natur (vielleicht stammten sie von einem eingeführten Arzneimittel) ich wegen der geringen Menge eingehendere Untersuchungen nicht anstellen konnte. Nur so viel vermochte ich mit Bestimmtheit nachzuweisen, dass in derselben Phosphor nicht vorhanden war. Es scheint somit, dass in der That die Urinuntersuchung ein Mittel zur Differentialdiagnose des Icterus gravis und der acuten Phosphorvergiftung abgeben kann.

Ich will noch bemerken, dass für eine methodische Studie des Harns mit Phosphor vergifteter Thiere, um die Gesamtmasse der basischen Derivate der Eiweissstoffe, soweit dies irgend thunlich, zu erhalten, der von mir befolgte Weg zweckmässig modificirt werden kann, indem man den Einfluss der Wärme vermeidet, durch welche die fraglichen Producte in deutlicher Weise verändert werden. Man kann einfach den Urin mit Baryt alkalisch machen, dann mit Aether und hierauf mit Chloroform, endlich mit absolutem Alkohol erschöpfen, den beiden ersten Lösungsmitteln mit etwas angesäuertem Wasser die darin aufgelösten Alkaloide entziehen und die wässrige und saure Lösung bis zur Trockne unter einer Glasglocke mit Beihülfe von Schwefelsäure und Kaliumhydrat abdunsten. Der Alkohol ist nach dem vorgeschriebenen Gange rückzudestilliren, schliesslich ist der Aether, das Chloroform und der Alkohol nach Entfernung der flüchtigen Basen durch Rückdestillation mit Chlor zu oxydiren, um zu erkennen, ob nicht in einer dieser Flüssigkeiten eine neutrale phosphorhaltige Verbindung existirt.

Sicher ist durch die vorliegenden Untersuchungsergebnisse die angreifende Wirkung des Phosphors auf die Albuminate oder andere Principien des Organismus augenscheinlich, wie sie sich ja auch durch den Nachweis von Leucin und Tyrosin im Harn andeutet.

Der Phosphor hat bis zu einem gewissen Grade einen ähnlichen Effect wie die Fäulnisfermente, welche ebenfalls die Albuminate zersetzen, und das Auftreten fester und flüchtiger basischer Producte zu veranlassen. Das Aufsuchen derselben bei putriden Affectionen im Harne dürfte eine dankenswerthe Aufgabe darstellen. Jedenfalls verdient aber in solchen Fällen das im Urin befindliche Eiweiss ein genaueres Studium als ihm bisher zu Theil geworden ist, da nach meinen Untersuchungen Eiweiss durch Fäulnis hochgradig verändert sein kann, so zwar, dass dasselbe beträchtliche Verluste an schwefel- und phosphorhaltigen Verbindungen erlitten hat und verschiedene basische, saure und neutrale Körper sich daraus entwickelt haben, ohne dass die Coagulabilität desselben partiell verloren geht.

Erwiderung auf die Mittheilung des Herrn Kerner: Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide.

Von O. Hesse in Feuerbach.

Vor zwei Jahren habe ich in diesem Journal eine Methode zur Prüfung des käuflichen Chininsulfats bekannt gegeben, welche an Genauigkeit und zugleich an Einfachheit die bis dahin bekannt gewordenen bezüglichlichen Methoden übertrifft und deshalb ihre Anwendung fort und fort an Boden gewinnt. Dass dieselbe den Beifall des Herrn Kerner nicht finden würde, darüber war ich, als ich diese Probe veröffentlichte, durchaus nicht im Zweifel, insbesondere als dadurch dessen Methode als mangelhaft erkannt wurde. Zwar hatte ich vordem dessen Probe wiederholt empfohlen und zuletzt noch angeführt, dass man mittelst derselben über 1% Cinchonidinsulfat im Chininsalz nachweisen könne, allein dieser Widerspruch erklärt sich dadurch, dass ich bis dahin die Brauchbarkeit der Ammoniakprobe nicht am Chininsulfat selbst, sondern an Präparaten ermittelt hatte, welche durch Vermischen der betreffenden reinen Sulfate gewonnen worden waren. Es würde hieraus folgen, dass für derartige mechanische Gemische die fragliche Probe zulässig erscheint.