

scheinend dieser Einfluss der Isomerie sich nicht mehr geltend macht. — Für den Augenblick machen amtliche Berufspflichten die weitere Verfolgung des Gegenstandes unmöglich; vielleicht findet sich später dazu Zeit und Gelegenheit.

Chur, Chem. Laboratorium der Kantonschule.

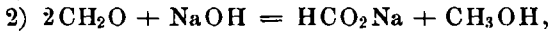
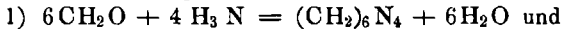
### 266. L. Legler: Ueber einige Bestimmungsmethoden des Methylaldehydes.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Eine durch langsame Verbrennung des Aethyläthers erhaltene neue chemische Verbindung <sup>1)</sup>, unter deren Zersetzungsprodukten Methylaldehyd auftritt, gab mir Veranlassung, Versuche über die Bestimmungen des letzteren anzustellen.

Methylaldehyd wird in wässriger Lösung schon durch verdünnte Ammonflüssigkeit leicht in Hexamethylenamin übergeführt und durch mässig verdünnte Alkalien in der Wärme unter Bildung von Ameisensäure zersetzt.

Vollziehen sich diese Reaktionen ohne Bildung von Nebenprodukten nach den Gleichungen:



dann durfte es möglich sein, Methylaldehyd im ersten Falle durch die verbrauchte Ammonmenge und im zweiten durch die zur Bildung von Ameisensäure verwendete Menge Alkali, also auf titrimetrischem Wege, zu bestimmen.

Um dies festzustellen, habe ich folgende Versuche angestellt:

I. Von einer vollkommen neutralen, vorläufig eine noch unbekannt Menge Methylaldehyd haltenden Flüssigkeit <sup>2)</sup> wurden

<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilungen hierüber: Diese Berichte XIV, 602; Ann. Chem. Pharm. 217, 381.

<sup>2)</sup> Die bei Darstellung des Methylaldehydes aus Methylalkohol in bekannter Weise erzeugten Dämpfe wurden in Ammoniak geleitet, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Aldehyd nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure durch rasche Destillation übergetrieben. Das Destillat, welches gewöhnlich noch schwach saure Reaktion zeigte, mit Alkali genau neutralisirt und nochmals rektificirt.

Die jetzt erhaltene, wässrige Lösung war vollkommen neutral und blieb es auch beim Kochen, sowohl im Rückstand als im Destillat; auch das Destillat mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure war neutral. Die Lösung gab mit Quecksilberchlorid in der Wärme keine Ausscheidung, blieb mit überschüssigem Alkali erwärmt farblos und säuerte erst nach wochenlangem Stehen an der Luft geringfügig.

a) je 10 ccm versetzt mit 10 ccm Ammonflüssigkeit,	} von welcher 100 ccm = 106.25 ccm einer normirten Schwefelsäure und 100 ccm der letzteren 4.095 g $\text{SO}_3$ = 4.607 g Methylaldehyd nach Formel 1) entsprechen, und	
b) je 5 » » » 5 » »		
c) je 10 » » » 10 » »		
d) je 20 » » » 20 » »		
e) je 40 » » » 20 » »		
a) sofort mit	6.00 ccm	} Schwefelsäure zurücktitrirt.
b) nach 1 stündig. Stehen bei 35° C.	mit 2.95 »	
c) » 12 » » » Zimmertemper.	» 5.90 »	
d) » 12 » » » »	» 11.75 »	
e) » 24 » » » 35° C.	» 2.30 »	

Die verbrauchten Mengen Ammoniak ausgedrückt durch Schwefelsäure waren demnach nach obiger Reihenfolge geordnet:

[4.62], 2.36, 4.73, 9.50, 18.95 ccm,

woraus sich die folgenden Werthe für Methylaldehyd ableiten lassen, sobald man sämtliche auf das Volumen von 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechnet:

[0.8513], 0.8697, 0.8716, 0.8752, 0.8727 g,

im Mittel aus den Versuchen b) bis e) 0.8713 g Methylaldehyd.

Selbstverständlich befanden sich die Flüssigkeiten während der Ammoniakwirkung in dicht geschlossenen Kölbchen; das Zurücktitriren wurde für b, c und d nach dem Erkalten vorgenommen und durch einen jedesmal nebenher laufenden Versuch die Constanz des Titers festgestellt.

Die erhaltenen Werthe erwiesen sich somit übereinstimmend und unabhängig von bestimmt eingehaltenen Verhältnissen. Die Umsetzung war fast sofort und schon nach kurzer Zeit der Ammoniakwirkung vollständig beendet.

Die Endtitrationen verliefen glatt und unzweideutig.

Sämmtliche Proben lieferten mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt ein neutrales Destillat, Ameisensäure war daher nicht gebildet worden.

II. Von der vorigen Ausgangsflüssigkeit wurden

a) je 20 ccm versetzt mit 20 ccm Natronlauge,	} von welcher 100 ccm = 99.5 ccm der vorigen Schwefelsäure und 100 ccm dieser = 4.7092 g Ameisensäure = 6.1425 g Methylaldehyd nach Formel 2) entsprechen,
b) je 30 ccm versetzt mit 20 ccm Natronlauge,	

und während der Dauer von 2 Tagen im geschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und nach Verlauf dieser Zeit die Temperatur einige Stunden auf ca.  $80^{\circ}$  gesteigert. Nach dem Erkalten wurde hierauf a) mit 12.80 ccm, b) mit 9.30 ccm Schwefelsäure zurücktitrirt. Es waren mithin für a) 7.10, für b) 10.60 ccm Natronlauge ausgedrückt durch Schwefelsäure zur Säurebildung verbraucht worden und lassen sich hieraus für 40 ccm Ausgangsflüssigkeit nach Gl. 2) 0.8722 g und 0.8680 g im Mittel 0.8701 g Methylaldehyd berechnen.

Es wurden hierauf die zurücktitrirtten Flüssigkeiten a) und b) zusammen genommen, mit überschüssiger Schwefelsäure abdestillirt, die sauren Destillate successive neutralisirt mit  $12.4 + 3.5 + 0.85 + 0.55 + 0.25 + 0.1$  ccm Natronlauge, entsprechend 17.56 ccm Schwefelsäure und endlich die vorhandene Ameisensäure als ausgeschiedenes Quecksilberchlorür gewichtsanalytisch bestimmt.

Für 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechneten sich aus 8.2688 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  0.6461 g Ameisensäure und für dasselbe Flüssigkeitsquantum ergaben 17.56 ccm Schwefelsäure = 0.6615 g Ameisensäure <sup>1)</sup> und 0.8701 g Methylaldehyd verlangen nach Gl. 2) 0.6670 g Ameisensäure.

Aus diesen Versuchen ging sonach hervor, dass nach längerer Einwirkung des Alkalis in der Wärme auf Methylaldehyd auf titrimetrischem Wege übereinstimmende Endwerthe erhalten wurden, die sowohl im Vergleich zu der gefundenen Ameisensäuremenge, als auch im Vergleich zu den unter Versuch I ermittelten Werthen schon jetzt auf den glatten Verlauf der Reaktion nach Gl. 2) schliessen liessen.

Nebenherlaufende Bestimmungen zeigten, dass bei Einwirkung des Alkalis in der Kälte nur geringfügige Mengen Ameisensäure gebildet wurden, dass die Endwerthe zu klein ausfielen, sobald die Erwärmung nach kürzerer Zeit unterbrochen oder sobald die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde; es trat dann gewöhnlich Verharzung ein.

III. Als dritter Vergleichsversuch endlich diene die gewichtsanalytische Bestimmung des Methylaldehydes als Hexamethylenamin.

Je 5, 10, 20 und 20 ccm der vorhin benutzten Flüssigkeit wurden in flachen Glasschälchen mit überschüssigem Ammoniak bei ca.  $40^{\circ}$  zum grössten Theil verdunstet und später über Schwefelsäure vollständig angetrocknet. In den Glasschalen befanden sich gewogene Glasstäbchen, die ein zeitweiliges vorsichtiges Umrühren der zu trocknenden Masse gestatteten.

Diese Massregel hatte den Zweck, den Trockenprocess möglichst zu beschleunigen und eine rasche Abgabe des Krystallwassers zu be-

---

<sup>1)</sup> Mit reiner Ameisensäure angestellte Parallelversuche ergaben keinen wesentlich grösseren Genauigkeitsgrad der Endresultate.

wirken, indem Hexamethylenamin bei gewöhnlicher Temperatur nicht absolut unflüchtig ist.

Die Gewichtswerthe des trockenen Hexamethylenamins der vier Versuche waren 0.0838, 0.1681, 0.3374 und 0.3390 g<sup>1)</sup> und ergaben diese auf Methylaldehyd und 40 ccm Ausgangsflüssigkeit berechnet 0.8619, 0.8650, 0.8676, 0.8712 g, im Mittel 0.8664 g Methylaldehyd.

Vergleicht man die Mittelwerthe für Methylaldehyd aus den Versuchen I., II. und III.,

0.8713, 0.8701 und 0.8664 g,

so ist deren Uebereinstimmung unverkennbar und als bewiesen anzunehmen, dass die Reaktionen nach den Gleichungen 1) und 2) ohne Nebenproduktbildungen verlaufen.

Methylaldehyd lässt sich daher auf die eine oder andere Weise auf maassanalytischem Wege, am leichtesten jedoch mittelst der Ammoniaktitration bestimmen.

Die Bestimmung mit Alkalien gelingt jedoch nur bei nicht allzugrosser Verdünnung der letzteren. Versuche stellten fest, dass  $\frac{1}{10}$  Normallösungen die Umsetzung nicht mehr vollständig beendeten, während Ammonflüssigkeit in dieser Verdünnung noch vollkommen leicht und sicher Hexamethylenamin bildete.

Da Methylaldehyd wenig Neigung hat, sowohl in neutraler als saurer Lösung, auch beim Kochen in Ameisensäure überzugehen, so lässt sich dasselbe auch bei Gegenwart flüchtiger Säuren bestimmen und von diesen trennen.

Hat man z. B. in wässriger Lösung Ameisensäure, Essigsäure und Methylaldehyd, so bestimmt man zunächst durch Ammoniak die Summe der drei, treibt auf Zusatz von Schwefelsäure durch wiederholte Destillation die Säuren neben Methylaldehyd über und neutralisirt dieselben in der Kälte genau mit normirtem Alkali. Aus der Differenz zwischen diesem und dem vorigen Ammonwerth ergibt sich die Menge des Methylaldehydes. Die neutralisirten Säuren verdampft man hierauf zur Entfernung des Aldehydes zur Trockne und bewirkt endlich die Bestimmung der flüchtigen Säuren auf bekannte Weisen.

In ähnlicher Weise lässt sich Methylaldehyd neben Ameisensäure und Essigsäure durch normirtes Alkali bestimmen, indem man zunächst die freien Säuren in der Kälte titrirt, sodann ersteres durch Zusatz von überschüssigem Alkali in der Wärme in Ameisensäure überführt,

---

<sup>1)</sup> Die Austrocknung war auf diese Weise nach 3—4 Tagen beendet und betrug von jetzt ab die constante Gewichtsabnahme der einzelnen Wägeposten nach 48 stündigem Stehen im Exsiccator: 0.0005 — 0.0008 g.

letztere mit der schon vorhandenen bestimmt und die Essigsäure endlich aus der Differenz findet.

Zahlreiche Versuche, die ich über den eingangs erwähnten Körper bereits in ähnlicher Richtung ausgeführt habe, bestätigen mir die vollkommene Richtigkeit dieser Trennungen, sowie die Bestimmung des Methylaldehydes auf titrimetrischem Wege nach beiden Methoden.

Dresden, den 1. Juni 1883.

## 267. C. Bischoff: Ueber Vertheilung von Giften im Organismus des Menschen in Vergiftungsfällen.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber Vertheilung von Giften im menschlichen Organismus in Vergiftungsfällen finden sich in der mir zugänglich gewordenen Literatur nur vereinzelte Untersuchungen, auf wenige Gifte beschränkt. Es darf wohl nicht in Frage gestellt werden, dass in vielen Fällen die Ermittlung der Quantität eines nachgewiesenen Giftes für die gerichtliche Klarstellung des Thatbestandes einer Vergiftung eine hervorragende Bedeutung hat. Bestandtheile, welche in geringer Menge in Speisen, Getränken, Arzneien — man denke an Oxalsäure in Vegetabilien, an Blausäure in Liqueuren, Fruchtsäften u. s. w., — enthalten sind, dienen im concreten Fall als Gift. Manche Stoffe, welche als Gifte eingeführt sein können, bilden sich oder finden sich normal oder unter gewissen Bedingungen in begrenzten Quantitäten in dem menschlichen Körper; man denke z. B. an die Entstehung des Phenols bei Fäulniss von Albuminaten. Unter diesen Umständen ist die möglichst genaue quantitative Fixirung eines gemeinhin als Gift bezeichneten Stoffes, der qualitativ als vorhanden nachgewiesen wurde, für die gerichtliche Chemie unerlässlich.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Lesser, Assistenten am hiesigen Institut für Staatsarzneikunde, habe ich die Lösung der umfassenden Aufgabe angestrebt, wie sich in Vergiftungsfällen ein Gift in den einzelnen Organen vertheilt findet. Man erfährt so, welches Organ resp. welche Organe für die Aufsuchung eines bestimmten Giftes von besonderer Wichtigkeit sind; man erfährt, welche Tragweite man der Auffindung einer Quantität eines Giftes in einem bestimmten Organ für den Schluss auf das Statthaben einer Vergiftung beizumessen hat. Wir hoffen, aus den mannigfaltigen Complicationen, welche die Vorbedingungen und der Verlauf von Vergiftungen mit sich bringen, schliesslich bei Sammlung