

# Über die zeitliche Begrenzung des chemischen Nachweises von elementarem Phosphor<sup>1)</sup>.

Von  
C. Ipsen.

(Aus dem Institut für gerichtliche Medizin der Universität Innsbruck.)

Bekanntlich wurde der Phosphor im Jahre 1669 zum erstenmal durch Erwärmen und Glühen von Harn bzw. von Harnrückständen gewonnen. Die Entdeckung dieses wichtigen Bestandteiles des menschlichen und tierischen Körpers sowie des Pflanzen- und Mineralreiches ist somit verhältnismäßig spät erfolgt. Die Geschichte der Phosphorvergiftung beginnt aber mehr als 150 Jahre später, erst mit der Erfindung der Phosphorzündhölzchen im Jahre 1833. Und wie bei mannigfachen anderen bedeutsamen, auch technisch verwertbaren Errungenschaften menschlicher Erkenntnis ist bei der Einführung der Phosphorzündhölzchen das Bekanntwerden derselben an mehreren Orten nahezu gleichzeitig aufgetaucht. 1832 wurden von *Kammerer* (*Schuchardt, B.*, Die Vergiftungen, in *Maschkas* Handbuch der gerichtlichen Medizin, 2. Bd., S. 181) aus Ludwigsburg in Württemberg die ersten Streichhölzchen mit blauer phosphorhaltiger Zündmasse in den Handel gebracht; 1833 verbesserte durch eingehende Versuche *Moldenhauer* in Darmstadt diese Zündhölzchen, die er 1834 durch den Bleiweißfabrikanten *Linke* zu Darmstadt fabrikmäßig im großen herstellen ließ, und 1833 wurden von *Stephan Romer, Sigl* und *Preshel* in Wien Phosphorzündhölzchen verschickt. Von den Engländern wird die Erfindung der Phosphorzündhölzchen dem *John Walker* zugeschrieben. —

Es gibt drei verschiedene allotropische Modifikationen des Phosphors, und zwar 1. den sogenannten weißen bzw. gelben oder gewöhnlichen Phosphor, der anfangs (von 1669—1775) aus dem Harn und dann aus den Phosphaten des Mineralreiches bzw. aus Knochenasche hergestellt wurde, 2. den 1847 von *Schrötter* in Wien durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors in kohlenaurer Atmosphäre bei 240—250°

---

<sup>1)</sup> Nach dem in der 31. Abteilung „Gerichtliche Medizin“ der 88. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Innsbruck am 26. IX. 1924 gehaltenen Vortrag: „Über die zeitliche Begrenzung des chemischen Nachweises von elementarem Phosphor.“

erhaltenen roten oder metallisch amorphen Phosphor und endlich 3. den von *W. Hittorf* 1865 entdeckten roten krystallisierten oder metallisch krystallisierten Phosphor. Dieser letztere ist nach dem allgemeinen Urteil absolut ungiftig. Erst 1852 wurden von *Böttger* in Deutschland die sog. schwedischen Zündhölzchen erfunden. Bei diesen befindet sich der Phosphor nicht in dem Zündholzköpfchen, sondern in dünner Schicht auf der Reibfläche der Schachtel. Die Zündholzköpfchen bestehen meist aus einem Gemenge von Bleinitrat, Bleisuperoxyd, Salpeter, chloresurem Kalium, Kreide, Dextrin und Farbstoffen. Die kleinste tödliche Gabe vom weißen bzw. gelben Phosphor beträgt 0,05 g, und bei gleichmäßiger guter Verteilung in den Speisen und in geeigneten Lösungsmitteln vermag schon eine Menge von 0,015 g zu den schwersten Vergiftungen Anlaß zu geben. Der Gehalt der Zündholzköpfchen an Phosphor schwankt. *Kobert* hat in der ersten Auflage (S. 417) des „Lehrbuches der Intoxikationen“ die Menge pro Zündhölzchen mit 3–5 mg Phosphor zu hoch angegeben; in der zweiten Auflage des gleichen Lehrbuches bewertet er den Phosphorgehalt des Zündhölzchens mit 1–3 mg. *Smita* (Untersuchungen über den Phosphorgehalt der Zündhölzchen. Friedrichs Blätter für gerichtliche Medizin, Bd. 46, 1985, S. 134) bestimmt den Phosphor im Zündholzköpfchen zwischen 0,167–1,78 mg. Bei unseren Untersuchungen konnten wir einmal 0,67 und das anderemal 0,25 mg Phosphor im Zündholzköpfchen ermitteln (*C. Ipsen*, Der chemische Giftnachweis, 1914, S. 20). Danach enthalten bei gleicher Verteilung des Phosphors in den Köpfchen der Zündhölzchen 100 Zündhölzchen (der Inhalt einer Schachtel gewöhnlich) 25–67 mg, d. i. eine Menge, welche ausreicht, schwerste Vergiftungserscheinungen, ja selbst den Tod zu veranlassen.

Nach *Kratters* maßgebendem Urteil in seiner Publikation: „Erfahrungen über einige wichtige Gifte und deren Nachweis“ (Groß' Archiv für Kriminal-Anthropologie und Kriminalistik, Bd. 13, 1903, S. 140) nimmt der Phosphor eine hervorragende Stellung unter den Giften der Gegenwart ein. In seiner Arbeit (Über Phosphor und Arsen als Frucht-abtreibungsmittel, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 3. F., Bd. 23, 1902, 1. Heft) zählt *Kratter* in seiner Statistik für einen Zeitraum von 17 Jahren an dem gerichtlich-medizinischen Institut zu Graz 52 Todesfälle auf, von denen 86,5% auf das weibliche und nur 13,5% auf das männliche Geschlecht fallen. Daraus schließt *Kratter*: „Phosphor ist vorwiegend ein Weibergift“. . . . Wir haben in unserem Institut 10 Phosphoruntersuchungen innerhalb von 30 Jahren durchzuführen gehabt, darunter betreffen 4 Fälle Selbsttötungen von Mädchen im Alter zwischen 23–25 Jahren, während es bei den anderen Untersuchungen sich um 5 Mordversuche und eine Unternehmung von Brandlegung gehandelt hat.

Die Wirkung des Phosphors im Körper beruht auf seiner den Chemismus der Zelle tief schädigenden Beeinflussung durch Entziehung des zu den Lebensvorgängen der Zelle unerläßlichen Sauerstoffs. Die Folge ist einerseits bezüglich des Körpers eine allmählich zunehmende Verfettung der Zellen selbst mit endlichem Zelltod einzelner Gewebsarten und andererseits im Hinblick auf das Gift eine Umwandlung des als Gift wirkenden Schädlings in weniger bzw. ganz unschädliche Sauerstoffverbindungen des Phosphors, d. i. zu unterphosphoriger, phosphoriger und Phosphorsäure bzw. deren Salze. Der Nachweis der Phosphorvergiftung begründet sich demnach einerseits im Körper auf die Erkennung seiner Wirkung an den Geweben und andererseits aber auf die Ermittlung des etwa noch unverbrauchten, nicht zur Wirkung gelangten, über den Tod der geschädigten Persönlichkeit hinaus im Körper zurückgebliebenen, elementaren Phosphors. Da der Nachweis der Gewebsveränderungen nicht immer sich untrüglich gestaltet, sei es, daß die Schädigungen nicht sehr weit vorgeschritten sind oder aber auch mit anderen Krankheitsbildern leicht verwechselt werden können, so ist oft erst durch eine chemische Untersuchung unzweifelhaft bei Gegenwart von elementarem Phosphor die Phosphorvergiftung nachweisbar. Gewiß bekundet, wie dies auch *Kratter* betont, schon der qualitative Nachweis von geringen Mengen elementaren Phosphors die Phosphorvergiftung. Aber auch der chemische Phosphornachweis kann trotz der außerordentlichen Empfindlichkeit des *Mitscherlichschen* Nachweisverfahrens (nach *Fresenius* bietet schon 1 mg Phosphor bei 200 000-facher Verdünnung, nach unserer Erfahrung 1 Zündholzköpfchen 0,25—0,67 mg Phosphor in 200 ccm angesäuertem Wasser Phosphoreszenz bis zu 1 Stunde. *C. Ipsen*, Der chemische Giftnachweis, Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1914, S. 20) mißlingen und dann die Anwendung der komplizierteren Methode nach *Dussard-Blondlot* notwendig werden. Auch wird bei längerem Verlauf der Krankheit nach Phosphorvergiftung infolge vollständiger Oxydation des Phosphors im Körper oder bei übermäßig langer Verschleppung des Beginnes der chemischen Analyse, weiter bei unzureichendem Vorgehen während der Leichenöffnung durch allzu große Zerkleinereung der Organe der Nachweis des Phosphors völlig versagen können. Endlich ist auch infolge verspäteter Zusage der für die Vornahme der chemischen Untersuchung bestimmten Organe oder schließlich bei zu weit fortgeschrittener Fäulnis der Gewebe die Möglichkeit der Ermittlung des Phosphors in Frage gestellt.

So kommt es, daß im allgemeinen der chemische Phosphornachweis aus Organen bei Vergiftungen verhältnismäßig doch sehr selten zu gelingen scheint. Dies bestätigt auch die Arbeit von *H. Jansch*, Zur Kenntnis gerichtlich-chemischer Untersuchungen, aus dem Universitäts-Laboratorium für med. Chemie in Wien (*Haberda*, Beiträge zur gericht-

lichen Medizin, 4. Bd., 1922, S. 83). Aus einem zusammenstellenden Bericht über 1000 Einzeluntersuchungen des Wiener Instituts während der letzten 10 Jahre geht hervor, daß giftiger Phosphor in keinem Fall von Leichenteiluntersuchungen nachgewiesen werden konnte.

In jüngster Zeit hat *Bartschat* in einer Mitteilung: „Versagen des Nachweises von Phosphorvergiftungen“ (Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 47, H. 1/2, S. 10, 1924) über die Vergiftung eines Mannes seitens der eigenen Frau in mehreren Anläufen berichtet. Nach 6tägigem Krankheitsverlauf mit Erbrechen, Durchfällen, Ikterus usw. erfolgte der Tod in der Nacht zum 7. Krankheitstag. Die Leichenöffnung war erst 2 Tage nach dem Tode ausgeführt worden. Der chemische Nachweis der Eingeweide nach weiteren 4 Tagen hatte ein vollständiges Fehlergebnis gezeitigt.

Wir selbst haben während der Kriegszeit bei einem im Garnisonsspital in Innsbruck nach 4tägigem Krankenlager verstorbenen Soldaten, dessen Leichnam seitens des Kollegen Dr. v. *Werdt*, Privatdozenten für pathologische Anatomie an unserer Fakultät, ohne greifbaren anatomischen Befund geöffnet worden war, die über Anraten des damaligen Spitalkommandanten, unseres Assistenten *Molitoris* zur chemischen Ermittlung überstellten Organe am nächstfolgenden Tage der chemischen Untersuchung zugeführt. Es wurden Teile 1. der Leber, 2. der Nieren, 3. der Milz, 4. des Gehirns, 5. des Magens samt Inhalt, 6. des Darms samt Inhalt, 7. der Harn und endlich 8. das Blut zunächst dem *Mitscherlich*-schen Destillationsverfahren unterworfen. In den aufgezählten festen Geweben und Harn konnte elementarer Phosphor nicht nachgewiesen werden. Das mittels einer Vorlage in salpetersaurem Silber aufgefangene Destillat wurde getrennt organweise nach der Methode von *Dussard-Blondlot* auf Phosphor geprüft. Auch hier konnte Phosphor nicht mehr erkannt werden. Hervorgehoben wird, daß der Vorgang der Destillation im verdunkelten Raume nach *Mitscherlich* für jedes einzelne Organ bis nahezu  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden unterhalten wurde. Schließlich wurde nach dem Fehlergebnis bei der Prüfung der festen Organe und des Harnes am nächsten Tage, also 8 Tage nach Beginn der Erkrankung des Mannes noch die in einer Epouvette lose mit einem Kork verschlossene Blutmenge von 12 ccm nach Verdünnung mit 50 ccm destilliertem Wasser und Ansäuerung mit wässriger Weinsäure im *Mitscherlich*-schen Apparat untersucht. Hier konnten wir durch mehr als  $\frac{3}{4}$  Stunden eine dauernde Phosphoreszenz im überdestillierenden Wasserdampf deutlich erkennen.

Es war also bei vollständigem Versagen der chemischen Prüfung aller übrigen Organe allein in einer verhältnismäßig geringen Menge von Blut der Nachweis von elementarem Phosphor geglückt. Dieses für Phosphor zustimmende Ergebnis ist deshalb besonders bemerkenswert, als sich daraus ergibt, daß in gleicher Weise, wie dies für Strychnin

(*C. Ipsen*, Untersuchungen über das Verhalten des Strychnins im Organismus. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen 3. F., 4. Bd., 1. Heft) und Atropin (*C. Ipsen*, Über den Nachweis von Atropin. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin und öffentl. Sanitätswesen, 3. F., 31. Bd., 2. Heft) von mir in meinen Arbeiten dargetan wurde, auch bei Phosphorvergiftung das Blut als der vorwiegende bzw. für den Nachweis maßgebende Träger des Giftes anzusehen ist. Es wird also bei zukünftigen Untersuchungen in zweckmäßiger Weise immer auch und in erster Linie das Blut bei einer fraglichen Phosphorvergiftung chemisch zu prüfen sein. Die Aussicht auf einen positiven Ausfall der Arbeit ist nach unserer Erfahrung nicht gering. Hervorhebenswert erscheint das Resultat dieser Prüfung auch insoweit, als sich daraus ergibt, daß der Phosphor im Blut länger als in den übrigen Organen sich nachweisbar erhält, obwohl das Blut bzw. die das Blutrot beherbergenden roten Blutkörperchen die Sauerstoffvermittler im Körper sind. Vielleicht ist nach dem mitgeteilten Ergebnis auch der Gedanke nicht ganz von der Hand zu weisen, daß das Blut bloß als Sauerstoffträger, d. i. Sauerstoffüberbringer zu gelten hat, und daß sich im Blute selbst die für die Lebensvorgänge nötigen oxydativen Vorgänge nicht selbst abspielen, sondern erst in den von dem Blute umspülten Gewebelementen.

In einer besonderen Versuchsreihe konnten wir feststellen, daß Phosphor aus Phosphorzündhölzchen, welche in je 15–20 ccm Blut gebracht und offen im Institut am Fenster in verkorkten Glasröhrchen gehalten wurden, noch nach 12 Monaten während der Versuchsdauer chemisch nachgewiesen werden konnte. Ein Zündhölzchen in dieser Blutmenge gehalten, lieferte nach 12 Monaten im *Mitscherlichschen* Apparat durch  $\frac{3}{4}$  Stunden anhaltendes Leuchten der Phosphordämpfe im Dunkeln; auch Bruchstücke eines Zündhölzchens in 20 ccm Blut geben beim Verreiben zwischen den Fingerkuppen im Dunkeln ein Aufleuchten. Phosphor war also nach 12 Monaten im Blut noch in Bruchteilen eines Milligramms (0,25 mg im *Mitscherlichschen* Apparat und etwa  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$  Zündholzköpfchen = je 0,12 mg, 0,06 mg, 0,03 und 0,015 mg durch Reiben zwischen den Fingerspitzen) nachweisbar.

In einer Arbeit zwecks Prüfung der Methode *Dussard* und *Blondlot* zum Nachweis von Phosphor hat *N. J. Lemkes* (Pharm. Weekbl. 53, 1496, 1916; Chem. Zentralbl. 88, I, 606, 1917, nach einem Bericht in *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie*, 1918, 57. Jahrg., S. 207 u. 208) feststellen können, daß der Phosphor sich von den Eingeweiden in der Leber und von den Excreten im Harn, nicht aber in den Nieren, den Lungen, im Herz und im Gehirn vorfindet. Am längsten hält sich der Phosphor nach *Lemkes'* Untersuchungen im Magen, in dem er bei einem Kaninchen 2 Monate nach der Vergiftung nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz mit diesen Erhebungen steht unser Befund bei

der Vergiftung eines Mannes, in dessen Eingeweiden der Phosphor mit Ausnahme des Blutes weder in der Leber, Milz und in den Nieren noch im Gehirn und in den Lungen, auch nicht im Magen und Darm und Harn aufgefunden werden konnte.

Als praktische Nutzenanwendung wäre aus dem Gesagten zu folgern, bei Verdacht einer Phosphorvergiftung im allgemeinen vorwiegend der Sammlung und der Aufbewahrung des Blutes in möglichst großen Mengen volle Aufmerksamkeit zu schenken, andererseits aber auch der angemessenen Unterbringung des ganzen Blutes in einem voll aufgefüllten, gut verkorkbaren Glasfläschchen nicht zu vergessen. Endlich wäre es auch nicht unzumutbar, das etwa in dem Glasfläschchen nicht unterbringbare, überschüssige Blut als Deck- und Schutzmittel über die besonders in Betracht kommenden Organe wie z. B. Leber, Nieren, Milz und dgl. zu schütten und sie sozusagen im Blute völlig einzuschließen.

Für Diagnosezwecke könnte bei fraglicher oder nicht ganz einwandfrei zu ermittelnder Phosphorvergiftung, kurz bei jedem Verdacht einer Phosphorvergiftung noch während des Lebens Blut in einer Menge von bis zu 50—100 ccm aus einer Vene am Arm z. B. entnommen werden und in einem gut verschließbaren, bis zum Halse gefüllten Glasgefäß wohl verkorkt für die chemische Untersuchung bereitgestellt werden. Die Destillation der angesäuerten und entsprechend verdünnten Blutprobe im *Mitscherlich'schen* Apparat würde dann möglicherweise bei Vorhandensein von Phosphor selbst in geringen Mengen bis zum Gehalt eines Zündholzköpfchens die sichere Phosphorescenzerscheinung in untrüglicher Weise liefern können. Damit wäre dann zweifellos Phosphorvergiftung erwiesen. Eine solche Blutentnahme würde aber möglicherweise neben der Sicherung der Vergiftung auch noch den weiteren, viel höher einzuschätzenden Vorteil bieten, Teile des schädlichen Giftes mit dem Blute dem Körper zu entführen und damit den Organismus teilweise wenigstens zu entgiften. Ein heilender Einfluß wäre einer solchen in bestimmten Zwischenräumen vielleicht einigemal am Tage zu wiederholenden Blutabfuhr doch auch gewiß nicht ganz abzuspreehen.

Schließlich sei daran erinnert, daß bei zutreffender Unterbringung des elementaren Phosphors z. B. unter Wasser durch längste Zeit der Phosphor vor der oxydativen Veränderung bewahrt werden kann. In einem aus dem Jahr 1910 mit Zündhölzchenresten in 10 ccm Wasser gefüllten, verkorkten, zum Zwecke der gerichtlichen Untersuchung von der Behörde wegen Brandlegung eingeschickten Fläschchen, das in meiner Darstellung des chemischen Giftnachweises (*C. Ipsen*, Der chemische Giftnachweis, Wiesbaden, 1914, S. 12) als Beweis der mehrjährigen (d. i. dreijährigen) Giftnachweismöglichkeit für Phosphor erwähnt wird, ist Phosphor noch heute, also nach mehr als 14 Jahren, nachweisbar. In aufgehobenem Speisebrei (Tiroler Speckknödel) habe

ich den elementaren Phosphor noch nach  $4\frac{1}{2}$  Monaten wieder auffinden können.

Aus oben mitgeteilter Beobachtung und den wiedergegebenen gedrängten Versuchsergebnissen erhellt also, daß der Nachweis des elementaren Phosphors aus Leichenteilen nach tödlich verlaufenden Phosphorvergiftungen selbst bei etwas verspäteter Inangriffnahme der chemischen Analyse gelingen kann. Es muß nur statt der im allgemeinen üblichen Auswahl der Organe wie Magen und sein Inhalt, Darm und dessen Inhalt, Leber, Nieren, Gehirn und der Excrete, wie Harn usw. das bis noch in dieser Richtung zu wenig gewürdigte Blut, dieses besondere, d. i. flüssige Gewebe der Prüfung nach *Mitscherlich* unterworfen werden. Auch bei längerer Versuchsdauer bis nach 12 Monaten ist uns der Beweis von der Anwesenheit des Phosphors im Blute gelungen, wenn das Blut mit dem Köpfchen eines einzelnen Phosphorzündhölzchens oder nur mit Bruchteilen eines solchen versetzt worden war.

---