

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *Hans Lieb*.)

Der Nachweis des Phosphors nach dem Verfahren von Dusart-Blondlot*.

Von
H. Lieb und A. Soltyss.

Mit 1 Textabbildung.

Zum Nachweis des Phosphors und seiner ersten Oxydationsprodukte (unterphosphorige und phosphorige Säure) in Leichenteilen, Nahrungsmitteln, Flüssigkeiten u. dgl. ist außer der Methode nach *Mitscherlich* das Verfahren von *Dusart-Blondlot* besonders geeignet, weil danach noch ganz außerordentlich geringe Mengen von Phosphor sicher nachgewiesen werden können und weil auch die erforderlichen Hilfsmittel einfach und leicht zu beschaffen sind. Daher ist gerade diese alte, von *Blondlot* in die gerichtliche Chemie eingeführte Methode, die eine Reihe von Verbesserungen und Abänderungen, insbesondere durch *Hilger* und *Nattermann* erfahren hat, auch heute noch die meist gebrauchte. Sie beruht bekanntlich darauf, daß Wasserstoffgas, welchem Phosphor oder Phosphorwasserstoff beigemengt ist, mit einem charakteristischen, grünen Flammenkern brennt. Gewöhnlich wird die Reaktion nicht direkt mit dem zu untersuchenden Material, sondern erst mit dem aus dem zu untersuchenden Material durch Destillation oder mittels naszierenden Wasserstoffs in einer Silbernitratlösung erhaltenen Niederschlag von Phosphorsilber angestellt. Verschiedene Autoren weisen aber auch auf Fehlerquellen der Methode hin, die bei nicht genügend sorgfältigem Arbeiten geringe Mengen von Phosphor übersehen lassen oder bei Unreinheit der Chemikalien Phosphor auch vortäuschen können.

Im folgenden berichten wir über vieljährige Erfahrungen, die wir beim Phosphornachweis mit der Reaktion nach *Dusart-Blondlot* gesammelt haben. Sie bestätigen zwar zum größeren Teil bereits bekannte Beobachtungen, die jedoch vielfach nur verstreut in der Literatur zu finden sind. Wir können aber auch auf neue oder noch zu wenig beachtete Umstände hinweisen, die für die Frage der störenden Einflüsse beim Phosphornachweis von Bedeutung sind.

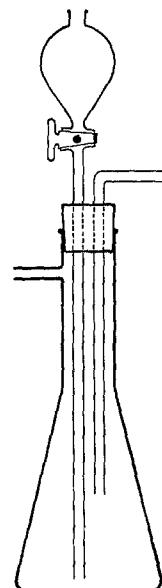
Die *Dusartsche* Reaktion führen wir niemals in dem zu untersuchenden Material aus, sondern nur mit dem daraus gewonnenen Niederschlag von Silberphosphid. Diesen erhalten wir entweder durch Destil-

* Herrn Prof. *F. Reuter* zum 60. Geburtstage gewidmet.

lation mit Wasserdampf bei weinsaurer Reaktion in einer Kohlen-dioxydatmosphäre in einer vorgelegten Lösung von *Silbersulfat* oder durch mehrtägige Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, wobei dann auch die unterphosphorige und die phosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff reduziert werden, welcher dann beim Durchleiten durch vorgelegte Silbersulfatlösung einen Niederschlag von Silberphosphid gibt. Der Wasserstoff wird im Reaktionsgemisch aus phosphorfreiem, chemisch reinem Zink unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure entwickelt.

In Anlehnung an den Apparat von *Hilger* und *Nattermann*¹ benutzen wir für die Ausführung der Reaktion einen *Kippschen* Wasserstoff-Entwicklungsapparat. Da das für diese Zwecke verwendete Zink fast immer phosphorhaltig ist, ist es unbedingt erforderlich, das Wasserstoffgas zunächst durch eine Waschflasche mit 3—5 proz. Silbernitratlösung zu leiten, welches allein flüchtige Phosphorverbindungen sicher zu absorbieren vermag, während z. B. Kaliumpermanganatlösung nicht genügt. Die Anwendung des Wasserstoffkipp ist in jedem Falle zweckmäßig, weil man damit die Apparatur rasch entlüften kann.

Als eigentliches Reaktionsgefäß verwenden wir ein etwa 100 ccm fassendes Stehkölbchen mit langem Hals (s. Abbildung), an welchem in der oberen Hälfte seitlich das Gasableitungsrohr angesetzt ist. Mittels eines doppelt durchbohrten Korkes ist einerseits das Gas-einleitungsrohr bis etwa 5 cm über dem Boden, andererseits der Tropftrichter mit oder auch ohne Glas-hahn bis nahe auf den Boden des Reaktionsgefäßes geführt. Tropftrichter und Einleitungsrohr können allenfalls auch mittels eines Glasschliffes in den Kolben-hals eingepaßt sein. Das Gasableitungsrohr steht durch ein kurzes Schlauchstück mit einem U-Rohr in Verbindung, welches wir mit Natronkalk füllen. An dieses ist das von einer Gabel getragene *Lötrohr mit Platin spitze* angeschlossen. Es hat sich gezeigt, daß der *Durch-messer der Bohrung der Spitze 0,5—0,7 mm* betragen soll. Bei einem Durchmesser von nur 0,3 mm ist der Flammenkern so schmal, daß die Grünfärbung nur undeutlich erscheint. Bei größerer Öffnung braucht man zu viel Wasserstoff und es ist bei abgestelltem *Kipp*schen Apparatus schwer, die Wasserstoffflamme dauernd brennend zu erhalten. Das Lötrohr muß beim Versuch unbedingt durch Umwickeln mit nassem Filtrierpapier knapp unter der Spitze gekühlt werden. Ohne Kühlung können geringe Phosphormengen dem Nachweis entgehen.



($\frac{1}{3}$ natürl. Größe.)

Vor jedem Ernstversuch werden Apparat und Reagenzien durch einen *Blindversuch* geprüft. Zu diesem Zwecke bringt man in das Reaktionskölbchen einige Stückchen *chemisch reinen*, vorher mittels Kupfersulfat verkupferten*, *arsenfreien Zinks*** und entlüftet dann mittels des Wasserstoffs aus dem *Kippschen Apparat*. Darauf wird durch den Tropftrichter verdünnte (1:2) Salzsäure oder Schwefelsäure (1:3) zugesetzt und so auch im Reaktionsgefäß Wasserstoff entwickelt. Dieser wird an der Lötrohrspitze entzündet und einige Zeit beobachtet. Nun wird der Gasstrom des *Kippschen Apparates* abgestellt, einige Minuten zugewartet und jetzt erst der im Reaktionsgefäß aus dem Zink entstandene Wasserstoff endgültig mittels der Flammenreaktion geprüft; denn wenn der Gasstrom aus dem *Kippschen Apparat* nicht abgestellt wird, können Spuren von Phosphorwasserstoff infolge der zu großen Verdünnung mit Wasserstoff dem Nachweis entgehen. Erst wenn auch nach 3 Minuten langer Gasentwicklung keine Spur einer Grünfärbung auftritt, darf der *Blindversuch* als negativ betrachtet werden.

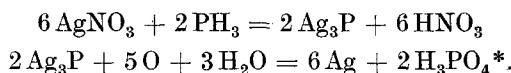
Für den *Ernstfall* bringt man die Aufschwemmung des schwarzen Silberniederschlages, den man am besten auf Asbest abfiltriert hat, in das Reaktionsgefäß, das man vorher mit Wasser ausgespült hat, entlüftet mit dem Wasserstoff aus dem *Kippschen Apparat*, läßt dann durch den Tropftrichter Schwefelsäure oder Salzsäure zufließen und stellt gleich darauf den Gasstrom aus dem *Kippschen Apparat* ab. Sind nennenswerte Mengen von Phosphorsilber im Silberniederschlag enthalten gewesen, so erscheint in der kleinen Wasserstoffflamme oft schon nach 10—20 Sekunden, bei schwacher Gasentwicklung auch erst später, längstens jedoch nach 3 Minuten ein grüner Flammenkern. Die Grünfärbung kann, wie bekannt, durch Niederdrücken der Flamme mittels eines kalten Porzellandeckels deutlicher gemacht werden. Selbstverständlich beobachtet man im verdunkelten Raum.

Die für die *Dusartsche Reaktion* erforderliche Schwefelsäure oder Salzsäure muß auch arsenfrei sein, weil die fahle Flamme des Arsenwasserstoffs den grünen Flammenkern überdecken kann. Nach einem positiven Versuch muß der Apparat gründlich gereinigt werden. Trotzdem ist es oft schwer, die letzten Spuren von Phosphor zu entfernen. Es ist daher in einem solchen Falle besondere Vorsicht geboten, wenn mit dem Apparat mehrere Versuche hintereinander durchgeführt werden sollen. Es muß also nach jedem positiven Versuch zunächst der *Blindversuch* durchgeführt werden.

* Chemisch reines Zink reagiert mit Schwefelsäure nur äußerst träge.

** Es hat sich in unseren Versuchen gezeigt, daß nicht nur das von der Firma Merck unter dem Namen „Zink, chemisch rein, granuliert pro analysi“ oder „Zink, reinst, granuliert pro analysi“, sondern auch das billigere „Zink, rein, arsenfrei, in Stäbchen pro analysi“ phosphorfrei sind.

Für die Überführung des Phosphors und Phosphorwasserstoffs in Phosphorsilber wurde bisher immer Silbernitrat angewendet. Dabei besteht die Gefahr, daß ein Teil des entstehenden Niederschlages von Silberphosphid schon durch die oxydierende Wirkung der bei der Reaktion frei werdenden Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert wird und daher dem Nachweis entgeht.



Es war daher naheliegend, an Stelle des Silbernitrats ein anderes in Wasser einigermaßen lösliches Silbersalz zu verwenden. Von diesem kommt wohl nur das *Silbersulfat* in Betracht. Die kalt gesättigte Lösung vermag, obwohl sie nur etwa 0,7 proz. ist, auch bei raschem Gasstrom in einer gewöhnlichen Waschflasche den Phosphorwasserstoff quantitativ als Silberphosphid zurückzuhalten. Bei Anwendung dieses Salzes ist wenigstens der Einfluß der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure ausgeschlossen. Der entstehende Silberniederschlag wird am besten in einem Goochiegel auf Asbest abfiltriert und wenig ausgewaschen. Er muß dann sogleich für die *Dusartsche* Reaktion verwendet werden, weil er sich sowohl an der Luft wie auch in wässriger Aufschwemmung ziemlich rasch zersetzt. Das Filtrieren auf Asbest hat gegenüber dem Filtrieren auf Filterpapier den großen Vorteil, daß man durch Aufschwemmen der Asbestfiltermasse in Wasser den Niederschlag sofort in feinster Verteilung in das Reaktionsgefäß bringen kann.

Schon in der älteren Literatur wird darauf hingewiesen, daß der Phosphorwasserstoff mit Silbernitratlösung nicht nur unter Bildung von Phosphorsilber reagiert, sondern das Silbersalz auch bis zum Metall reduziert und dabei selbst zu phosphoriger und sogar zu Phosphorsäure oxydiert wird². Genauere Angaben über den Umfang dieser Nebenreaktion fehlen**. Andere Autoren³ geben an, daß sich zunächst nur schwarzes Phosphorsilber abscheide, welches sich erst in Berührung mit der Flüssigkeit allmählich unter Abscheidung von grauem Silber zersetze, worauf dann in der Lösung Phosphorsäure nachweisbar ist. Diese leichte Zersetzung des Phosphorsilbers ist der einzige Nachteil der Reaktion nach *Dusart*, der sich insbesondere dann unangenehm bemerkbar machen kann, wenn sich der Phosphor im Untersuchungsmaterial bereits bis zur phosphorigen Säure oxydiert hat; denn die Reduktion dieser Säure zu Phosphorwasserstoff geht so langsam vor sich, daß man sogar mehrere Tage naszierenden Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure) einwirken lassen muß. Dadurch bleibt aber der

* *P. Kulisch*, Liebigs Ann. **231**, 354 (1886).

** Untersuchungen darüber sind im Gange.

Niederschlag von Phosphorsilber, der sich anfänglich in der Vorlage bildet, übermäßig lang mit der Silberlösung in Berührung und wird daher zum größten Teil zersetzt. In solchen Fällen muß auch immer das Filtrat vom Silberniederschlag auf die Anwesenheit von Phosphorsäure untersucht werden.

Literaturverzeichnis.

¹ *Baumert, G.*, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1907. — ² *Kulisch, P.*, Liebigs Ann. **231**, 354 (1886). — ³ *Poleck, Th.*, u. *K. Thümmel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2442 (1883).
