

Rests des Rückstandes die Anwesenheit giftiger Alkaloide ausschloss und weil andererseits der Verstorbene 2 — 3 Tage vor dem Tode 1 g. Sulfas Chinini als Arzneimittel gebraucht hatte. Noch mehr wird diese Vermuthung durch die Untersuchung der ätherischen Ausschüttelung aus der sauern Flüssigkeit (ehe dieselbe alkalisch gemacht wurde) bekräftigt. Picrotoxin, Digitalin und Colehicin wurden dabei nicht erhalten, doch blieb beim Verdampfen des Aethers ein Rückstand, welcher, in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, deutlich fluorescirte und mit Chlorwasser und Ammoniak schwache, jedoch deutliche Reaction auf Chinin gab.

Es war somit in beiden Fällen der noch nicht genügend bekannte alkaloidartige Stoff vorhanden, welcher bei der zweiten Untersuchung sich mehr in Niere und Leber als in Magen und Darm fand. Im Blute wurde derselbe nicht constatirt, dagegen fand sich in diesem — und nicht in den übrigen Organen — eine sehr geringe Menge Chinin als Rest einer mehrere Tage vor dem Tode genommenen grossen Chinindose.

Zur Tetra- und Pentathionsäure.

Von Dr. E. Pfeiffer in Jena.

M. W. Spring, Prof. an der Universität zu Liège, hat in der Kgl. Belgischen Akademie eine Arbeit veröffentlicht,¹ die er: „Ueber die Nicht-Existenz der Pentathionsäure“ betitelt und die den Nachweis führen soll, dass die bisherigen Experimentatoren nie Pentathionsäure, sondern immer nur Tetrathionsäure unter den Händen gehabt hätten.

Ausserdem bringt er eine eigene Erklärung für den Bildungsvorgang der Tetrathionsäure und eine hierauf sich gründende, neue Darstellungsweise derselben.

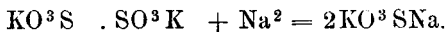
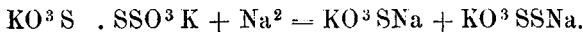
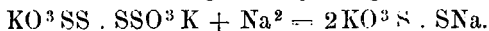
An der, im Uebrigen Vertrauen erweckenden Arbeit ist hauptsächlich zu bedauern, dass der Verf. zwei frühere, im

1) Bullet. de l'acad. roy. de Belg. serie 2, t. XLV, No. 5; Mai 1878.

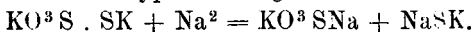
Archiv der Pharm. niedergelegte Arbeiten nicht berücksichtigt hat, weil er die eine, noch unter Wackenroders Namen¹ veröffentlichte gar nicht gekannt, die spätere, wichtigere von Ludwig,² wie er sagt, sich nicht habe verschaffen können. In beiden Arbeiten würde er nicht nur die directe Aufforderung für eine vergleichende Prüfung der verschiedenen, damals aufgefundenen Polythionsäuren, sondern auch mannigfache Ausgangs- und Anhaltspunkte gefunden haben, deren Widerlegung keineswegs in seiner eignen Arbeit enthalten ist, wie dies bei der gedrängten Wiedergabe der Letztern noch hie und da angedeutet werden soll.

Bereits im Jahre 1874 versuchte Spring³ durch eine Behandlung mit Natriumamalgam den Polythionsäuren Sauerstoff zu entziehen, um so vielleicht eine ihnen parallele Reihe neuer Verbindungen aufzufinden.

Der erwünschte Erfolg trat nicht ein, wohl aber ergaben die in Lösung angewandten Kalisalze der Tetra-, Tri- und Dithionsäure hierbei folgende Spaltungen:



Das Kaliumhyposulfit ergab:



Um diese Versuche auch auf die Pentathionsäure auszudehnen, suchte er diese nach den dafür angegebenen Methoden darzustellen, doch ergab die Analyse der so erhaltenen Producte immer ein Resultat, das ihm nicht erlaubte, auch nur einen Bruchtheil jener Verbindung darin anzunehmen.

So kam er dazu, die darüber erschienen Arbeiten einer Prüfung zu unterziehen. Bereits Dalton,⁴ Thomson⁵ und l'elouze⁶ beobachteten das Entstehen einer Säure bei der

1) Archiv d. Pharm. 1846. Bd. 48. p. 140.

2) do. 1847. Bd. 51. p. 259.

3) Bullet. de l'acad. roy. de Belg. serie 2, t. XXXVIII, No. 7.

4) Neues System des chem. Theils der Naturwiss. Berlin, 1812.

5) Ann. Phil., 12. 441.

6) Ann. de Chimie et de Phys. (3), t. IV, p. 85.

Wirkung von H^2S auf SO^2 , aber erst Wackenroder¹ würdigte dieselbe einer nähern Untersuchung, als er, bei der Absicht die rohe Salzsäure durch H^2S zu reinigen, darauf stiess.

Die ersten Zweifel Spring's über die Pentathionsäure gründeten sich darauf, dass W. als wesentlich unterscheidendes Merkmal derselben von der durch Fordos und Gélis gefundenen Tetrathionsäure die Nichtfällbarkeit des Baryumpentathionats durch Alkohol hinstellte, während Sp. hier lediglich ungenügende Concentration als Ursache des Misserfolges ansieht.

Weiter erhielt W. bei den ebenfalls nur mit Lösungen angestellten Bestimmungen der relativen Verhältnisse von Ba : S sehr zweideutige Resultate.

Es ergab Analyse No. 1 das Verhältniss von 1 Ba : 4,145 S, No. 2 von 1 : 5,23 und No. 3 von 1 : 4,23. Die grosse Differenz der bei No. 2 und 3 nach übereinstimmender Methode erhaltenen Resultate erklärt W. dadurch, dass bei 3 durch Herausfallen von S Verlust entstanden sei, Spring nimmt aber auf eigene Versuche gestützt an, dass jener Niederschlag nur zur Hälfte aus S, zur andern Hälfte aus BaSO^4 und BaSO^3 bestanden habe und dass durch die nothwendig daneben frei gewordene Pentathionsäure sogar ein höheres Verhältniss des S als 1 : 5 hätte gefunden werden müssen.

Auch Fordos und Gélis sprachen sich² über die Unsicherheit von W.'s Resultaten aus und rügten namentlich, dass keine Bestimmung des Sauerstoffs³ ausgeführt worden sei. In ihrer Abhandlung glauben sie aber selbst eine Methode der Darstellung der Pentathionsäure durch Einwirkung von SCl^2 auf in Wasser gelöste SO^2 gefunden zu haben.

1) Ann. de Chimie et de Phys. (3), t. XX, p. 144. 1847. Entnommen aus d. Archiv der Pharm. 1846. Bd. 47. p. 272.

2) Ann. de Chim. et Phys. (3), t. XX, p. 74. 1848.

3) Auch F. u. G. mussten demnach die inzwischen im Archiv der Pharm. erschienenen Arbeiten Wackenroders und Ludwigs unbekannt sein, da die erste grade die Bestimmung des O., die zweite aber die Darstellung und Analyse fester Salze zum Gegenstand hatte.

Sie sättigten die so erhaltene, bis zur Hälfte verdunstete Lösung mit Bleicarbonat, führten dann das gebildete Bleisalz in Barytsalz über, nachdem sie Chlorblei durch Alkohol entfernt hatten. Aus der hinreichend verdampften Lösung wurde das Barytsalz durch Alkohol niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet.

Für die Analyse wurde aus dem durch Calcination erhaltenen Baryumsulfat der Gehalt an Baryum berechnet, die Natur der Polythionsäure sollte aber aus der für ihre, mittelst Alkalihypochlorid in angesäuerter Lösung bewerkstelligte, Ueberführung in SO^3 verbrauchten Menge Chlors abgeleitet werden.

Jedes Aequivalent Pentathionsäure würde hierbei 10 Aequivalente Chlor, Tetrathionsäure aber nur 7 Aequiv. absorbiert haben.

In Wirklichkeit überschritt der Verbrauch an Chlor bei 9 Bestimmungen immer 7 Aequivalente, ohne aber ein Mal 10 Aequivalente zu erreichen.

F. und G. schlossen hieraus, dass sie es mit einem Gemenge von Penta- und Tetrathionat zu thun hätten, der Verf. nimmt jedoch an, dass auch hier nur Tetrathionsäure vorgelegen und dass der Mehrverbrauch an Chlor über 7 Aequivalente von dem, nach eigener Angabe von F. u. G., oft noch in beträchtlicher Quantität, an Stelle von Hydratwasser, beim Salz zurückgehaltenen Alkohol absorbiert worden sei.

Weiter hat Kessler¹ sich mit dem Studium der Pentathionsäure beschäftigt, namentlich um sicherere Unterscheidungsmerkmale für die Reihe dieser Säuren aufzusuchen, wobei er die Analyse des im Wesentlichen nach Wackenroder dargestellten Kalium- und Baryumpentathionats ausführte.

Erstere ergab ihm nicht einmal die für Tetrathionsäure nöthige Menge S, bei der zweiten fand sich Ba : S wie 1 : 4,54.

Letzteres Verhältniss spräche für die Anwesenheit gleicher Molecüle der Tetra- und Pentathionsäure, eine Annahme,

1) Pogg. Ann. t. LXXIV. 1849. p. 249.

die bereits früher von Ludwig¹ ausgesprochen worden war. Darauf haben Sobrero und Selmi² über den nemlichen Gegenstand gearbeitet, jedoch ebenfalls das Verhältniss von Ba : S nicht über 1 : 4½ gefunden, behaupten aber, gestützt auf die sehr wechselvollen Resultate, dass bei der Einwirkung von H²S auf SO² sich Tri-, Tetra- und Pentathionsäure bilde und dass durch Absorption von S Letztere mehr und mehr überhand nehme.

F. und G.³ bekämpfen diese Ansicht und glauben, dass vielmehr die Pentathionsäure durch Abgabe von S in die niedrigere Verbindung der Reihe übergehe.

Risler-Beunat⁴ wollte bei der Einwirkung einer wässrigen Lösung von SO² auf Zn die Bildung von Pentathionsäure nachgewiesen haben, was jedoch später von Schützenberger dahin berichtigt wurde, dass sich hierbei hydroschweflige Säure (SO²H²) bildet.

Endlich glaubte Spring 1873⁵ selbst Pentathionsäure durch Behandlung von in Wasser suspendirten unterschwefligsaurem Baryt mittelst Chlorschwefel dargestellt zu haben, weil die erhaltene Flüssigkeit sämtliche Reactionen derselben ergab, ist aber gegenwärtig überzeugt, dass auch bei diesem Vorgange nur Tetrathionsäure entsteht.

Nachstehend folgen nun die Resultate der weitem Arbeiten Springs.

Bei der Bereitung der Pentathionsäure nach W. gelang ihm das Wegnehmen des sich nicht freiwillig absetzenden Theils des S sehr rasch durch Umrühren mit durch Zn niedergeschlagenem, fein vertheilten Kupfer, welches zuvor mit verdünnter Salzsäure gewaschen war. (W. hatte dem langsam wirkenden Kupferblech bereits mit Vortheil Kupferdreh-

1) Archiv d. Pharm. (2). Bd. 51. 259. 1847. (Verf. sagt, dass es ihm nicht gelungen sei, sich dieses Journal zu verschaffen, um Näheres darüber zu ersehen.)

2) Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXVIII. 1850. p. 210.

3) Ann. de Chim. et Phys. (3), t. XXVIII. p. 451.

4) Pogg. Ann. CXVI. 1862. p. 476.

5) Bullet. de l'acad. roy. de Belg. (2), t. XXXVI.

späne substituiert. E. Pf.) Die klare Flüssigkeit erreichte eine Dichte von 1,040 und wurde durch Verdunsten im Wasserbade auf ein spec. Gew. von 1,30 gebracht.

Bei dem Versuche durch Sättigung der so erhaltenen Säure mittelst Baryt unter Zusatz von Alkohol oder mittelst Kaliumcarbonat zeigte eintretende Abscheidung von Schwefel, dass bereits eine Zersetzung stattgefunden habe.

Nachdem er die Beobachtung gemacht hatte, dass sowohl Aether als Amylalkohol, dem noch absoluter Alkohol zugefügt war, beim Schütteln die Säure in beträchtlicher Quantität aufnehmen, gelang es ihm aus derartig bereiteten Lösungen, durch Zusatz einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat ein schneeweisses Kaliumsalz in feinen perlmutterglänzenden Nadelchen als Niederschlag zu erhalten, welches sich vollkommen klar in Wasser löste.

Da bei dieser ganzen Operation keine Spur von S zur Abscheidung gelangt, so lässt sich wohl annehmen, dass eine Zersetzung hierbei nicht Statt hat.

Die wässrige Lösung dieses Salzes zeigte nun sämtliche Reactionen, die von den verschiedenen Experimentatoren der Pentathionsäure zugeschrieben wurden.

Zwei Analysen desselben, bei denen das Kalium als Kaliumsulfat, der Schwefel nach vorgängiger Oxydation mittelst in Salzsäure gelösten Broms als Baryumsulfat bestimmt wurde, ergaben:

| 1. Analyse | 2. Analyse | Berechnet für | |
|-------------|------------|---------------|---------------|
| | | $K^2 S^4 O_6$ | $K^2 S^5 O_6$ |
| K = 25,80 % | 25,74 % | 25,82 % | 23,35 % |
| S = 42,66 - | 42,60 - | 42,38 - | 47,90 - |

Demnach blieb also kein Zweifel übrig, dass das Salz Tetrathionat war.

Ein festes Barytsalz zu gewinnen, gelang ihm zwar durch Fällung mittelst Alkohol, da sich dasselbe jedoch nicht ohne Zersetzung wieder löste, so begnügte er sich, nach Art W.'s eine Lösung zu bereiten, wobei er die Beobachtung machte, dass nur frisch gefälltes, nicht aber bereits getrock-

netes Baryumcarbonat im Stande war, eine vollständig neutrale Lösung zu liefern.

Spr. vermuthet, dass vielleicht auch in diesem Punkte ein Irrthum W.'s begründet sein konnte.

Die Bestimmung des Baryums durch SO^3 und die des S durch eine salzsaure Lösung von Brom und hinterherige Oxydation des Broms durch Kaliumchlorat und Fällung durch BaCl^2 ergaben das Verhältniss des Ba : S wie 1 : 3,994, also ebenfalls die Zahl für Tetrathionsäure.

Um nun auch festzustellen, wie sich die Unterschiede im Verhalten der vermeintlichen Pentathionsäure gegenüber der Tetrathionsäure erklärten, auf Grund deren die früheren Experimentatoren durch die Analysenbefunde aufgetauchte Zweifel beschwichtigt hatten, bereite die Verf. Baryumtetrathionat nach der von F. und G. angegebenen Methode, indem er Jod auf Baryumhyposulfit einwirken liess.

Zu einem Theil des erhaltenen Barytsalzes wurde verdünnte SO^3 zugefügt, um die Tetrathionsäure in Freiheit zu setzen; wird nun Ammoniak zugegeben, so soll nach Kessler's früher erwähnter Arbeit durch H^2S kein Niederschlag von S erfolgen, während Pentathionsäure einen solchen giebt.

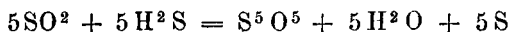
In der That entstand aber beim Versuche des Verf. sofort eine reichliche Fällung von S.

Weiter giebt Kessler an, dass die Pentathionsäure nach dem Zusatz von Ammoniak mit AgNO^3 eine Fällung von Schwefelsilber giebt, was bei der Tetrathionsäure nicht der Fall. Auch dies bestätigte sich nicht, vielmehr gab die in voriger Weise freigemachte Tetrathionsäure eine rasch in Schwefelsilber übergehende Fällung.

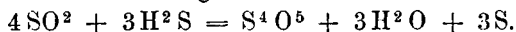
Wurde die Tetrathionsäure nicht erst durch SO^3 in Freiheit gesetzt, sondern das Ammoniak und darauf H^2S , resp. AgNO^3 direct zur Lösung des Baryumtetrathionats zugegeben, so entstand in beiden Fällen kein Niederschlag, ja die durch AgNO^3 in einer Lösung von Baryumtetrathionat hervorgebrachte, blassgelbe Fällung löste sich durch Zusatz von Ammoniak wieder auf, so weit sie nicht bereits in Schwefelsilber übergegangen war.

Spr. vermuthet, dass vielleicht auch Kessler das Baryumtetrathionat, nicht aber die freigemachte Tetrathionsäure, dem Versuche unterworfen habe.

Die Erklärung für die Bildung der Tetrathionsäure nach dem W.'schen Verfahren liesse sich unter Anpassung an dessen Formel:

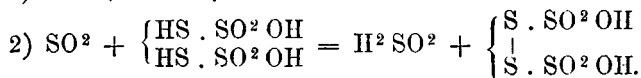
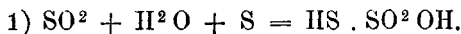


leicht ausdrücken wie folgt:



Diese Gleichung würde aber nur durch das Endresultat bestätigt werden, nicht, wie sie doch soll, eine Erklärung des Vorganges enthalten.

In Wirklichkeit entsteht bei der Einwirkung von H^2S auf SO^2 unterschweflige Säure, die ihrerseits durch das Anhydrit der schwefligen Säure bei ihrer Bildung sofort wieder zu Tetrathionsäure oxydirt wird, wie folgende 2 Schemata dies andeuten.



Nach dieser Formel würde also H^2S bei dieser Reaction unwesentlich sein und durch S ersetzt werden können.

In der That gelang es dem Verf., Tetrathionsäure darzustellen, indem er SO^2 bis zur Sättigung durch Wasser leitete, in welchem sich Schwefelblumen in Vertheilung befanden. Diese Schwefelblumen waren vorher durch eine sorgfältige Waschung gereinigt und nahmen beim Einleiten der SO^2 eine weisse Farbe an, die aber der gelben wiederum wich, als nach vollendeter Sättigung zum Verjagen des Ueberschusses der SO^2 erhitzt wurde.

Nach dem Verf. dürfte diese Veränderung der Farbe des S sich vielleicht durch eine sehr vergängliche Verbindung desselben mit dem Anhydrit der SO^2 erklären.

Nach dem Verjagen der SO^2 wurde filtrirt und auf $\frac{1}{4}$ des Volumens eingedunstet. Die hinterbleibende Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften der Tetrathionsäure; sie fällte sal-

petersaures Quecksilberoxydul gelb, Silbersalpeter gelb, rasch schwarz werdend, und gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd auch beim Erhitzen keine Fällung.

H^2S wirkt also bei der obigen Reaction nur als Quelle für den S und bietet nur deshalb Vortheil, weil es den S in einem leicht assimilirbaren Zustande liefert. Uebrigens machte bereits Stas in seiner Arbeit über die Gesetze der chemischen Proportionen die Beobachtung, das SO^2 mit S und Wasser zur Bildung von Polythionsäuren Veranlassung giebt.

Eine durch Einwirkung von S auf SO^3 erhaltene, frische Lösung des Anhydrits der schwefligen Säure zeigte (jedemfalls in Folge der Gegenwart des S) die Reactionen einer sehr verdünnten Lösung von Pentathionsäure.

Zur Begründung der 2. Hälfte der obigen Formel würde es genügen, zu beweisen, dass sich neben der Tetrathionsäure hydroschweflige Säure bildet.

Ihre Eigenschaft, Indigo in saurer wie alkalischer Lösung zu entfärben, die sie mit keiner der übrigen Säuren des S theilt, macht diesen Nachweis leicht.

In der That, wenn man bei der Einwirkung von H^2S auf SO^2 in Wasser beständig für einen Ueberschuss von SO^2 sorgt, um eine Oxydation durch die Atmosphäre zu verhindern, so erhält man eine Flüssigkeit, die Indigo deutlich entfärbt.

Weiter wurde nun auch durch Einwirkung von SCl^2 auf eine Lösung von SO^2 sogenannte Pentathionsäure dargestellt, wobei die von F. und G. gegebene Anleitung in sorgfältiger Weise befolgt wurde.

Die Sättigung der concentrirten Säure mit Baryumcarbonat, welches bereits getrocknet war, blieb immer eine unvollständige; zu dem Zwecke wurde nach der Einwirkung desselben eine Hälfte des Filtrates noch mit Barythydrat neutralisirt und beide Lösungen getrennt analysirt. Die Bestimmung des Ba geschah durch SO^3 , die des S ebenfalls als Baryumsulfat, indem zuerst durch Brom oxydirt, dann durch überschüssig zugesetztes BaCl^2 gefällt, hierauf aber

noch zur Trockne verdampft und mit Salpeter geschmolzen wurde.

So ergab die durch Barythydrat nachgesättigte Portion der Lösung ein Verhältniss der Aequivalente des Ba : S wie 1 : 3,981; die noch eine geringe Menge freier Tetrathionsäure haltende Portion aber das Verhältniss von 1 : 4,144.

Demnach war auch die Pentathionsäure von Fordos und Gélis nur Tetrathionsäure.

Der Bildungsvorgang derselben kommt übrigens auf das bereits für W.'s Verfahren Gesagte hinaus, da SCl^2 in Berührung mit Wasser sich in HCl , SO^2 und S zerlegt.

Nachschrift.

Wenngleich es nach der Arbeit Spring's den Anschein hat, als ob hier immer nur Tetrathionsäure und nicht Pentathionsäure vorgelegen habe, so bleiben doch immer noch gewichtige Bedenken betreffs der vom Verf. nicht gekannten Arbeit Ludwig's ¹ übrig.

Es gelang Ludwig, aus der nur zur Hälfte neutralisirten Säure durch Verdunsten ein Kalisalz in farblosen Prismen, von der Zusammensetzung $\text{K}^4 \text{S}^3 \text{O}^{12}$, aq. zu erhalten, das sich in Wasser unzersetzt und mit neutraler Reaction löste und durch Alkohol krystallinisch gefällt werden konnte.

Auf Grund seiner genauen Analysen ist er am meisten geneigt, dasselbe als ein Tetrapentathionat ($\text{K}^2 \text{S}^4 \text{O}^6 + \text{K}^2 \text{S}^5 \text{O}^6 + \text{aq.}$) zu betrachten.

Von 2 krystallisirten Barytsalzen, die er auf ähnliche Weise erhielt, zeigte sich das zuerst auskrystallisirte ebenfalls als Baryumtetrapentathionat mit 6 Aequiv. Krystallwasser, das aus der Mutterlauge erhaltene aber als Baryumtetrathionat mit 2 Aequiv. Krystallwasser.

Beide Baryumsalze behielten jedoch eine geringe, saure Reaction bei.

Die genau ausgeführten Analysen der beiden ersten Salze ergaben also jedenfalls ein höheres Verhältniss von Ba : S als die Tetrathionsäure dies verlangt haben würde.

1) Archiv d. Pharm. 1847. Bd. 51. p. 259.

Auf Grund seiner vielfachen Beobachtungen¹ über die leichte Zersetzbarkeit der Pentathionsäure in Berührung mit Salzbasen oder unter der Form von Salzen scheint Ludwig auch nicht verwundert darüber, dass er kein unzersetztes Pentathionat erhält, wohl aber müsste es Wunder nehmen, wenn er, wie Spring dies vermuthet, einen in der zur Analyse dienenden Lösung des Barytsalzes entstandenen Niederschlag für S ausgegeben hätte, ohne ihn zu untersuchen, oder wenn ihm eine dabei eingetretene saure Reaction dieser Lösung entgangen wäre.

Ueber P. Fürbringer's Methode zum Nachweisen des Quecksilbers im Harn.

Von Dr. G. Vulpus in Heidelberg.

Bd. 212 dieser Zeitschrift bringt in dem Monatsberichte auf pag. 558 eine Beschreibung des von Aug. Mayer benutzten und in den Wiener med. Jahrbüchern 1877, p. 29 bis 38 erstmals veröffentlichten Verfahrens zur Nachweisung von Quecksilber im Harn. Dasselbe erfordert Abdampfen grösserer Harnmengen, Trocknen des Rückstandes, Besitz eines Verbrennungsofens u. s. w., ist also weit davon entfernt, leicht und allgemein anwendbar zu sein. Es mag deshalb die Mittheilung einer von den eben genannten Missständen freien Methode hier eine Stelle finden, welche Privatdocent Dr. Paul Fürbringer in dem chemischen Laboratorium der hiesigen medicinischen Klinik benutzt und mit günstigstem Erfolge vielfach geübt hat. Dieselbe ist eine auf Beseitigung der anhaftenden Nachtheile berechnete Modification des Ludwig'schen Verfahrens. Das letztere besteht bekanntlich in Digestion von Zinkstaub mit dem mittelst Salzsäure angesäuerten Harn, Sammeln und Waschen des

1) Auch die unter Wackenroder's Namen veröffentlichten Arbeiten wurden ja grösstentheils von ihm ausgeführt.