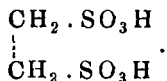


181. H. Schiff, aus Turin, den 31. März 1879.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über Oxydation von Schwefelverbindungen mittelst Kaliumpermanganat (Berichte XI, 1383, 1692) giebt J. Guareschi (Accad. d. Lincei Vol. 3) jetzt eine ausführlichere Beschreibung der Aethylidendisulfosäure $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ und ihrer Salze im Vergleich mit denjenigen der isomeren Aethylen-disulfosäure,



Die Aethylidendisulfosäure kann aus Thialdehyd erhalten werden. 10 g Thialdin werden fein gepulvert und mit einer Lösung von 45 g Permanganat in 1 l Wasser geschüttelt. Es erfolgt Entfärbung unter Wärmeentwicklung. Aus der concentrirten Flüssigkeit wird freie Schwefelsäure durch Barythydrat und letzteres dann durch Kohlensäure entfernt. Aus der weiter concentrirten Lösung fällt Alkohol das Kalisalz der Disulfosäure, während eine reichliche Menge von Kaliumacetat in Lösung bleibt. Noch leichter wird Thialdin durch Zinkpermanganat oxydirt (10 g Thialdin, 35 g Permanganat und 300 ccm Wasser). Aus dem Rohprodukt kann mittelst Barythydrat und Behandlung mit Kohlensäure direct eine mit Bariumacetat gemengte Lösung des Bariumsalzes erhalten werden. Letzteres dient zur Darstellung anderer Salze mittelst doppelter Umsetzung und zur Darstellung der freien Säure mittelst einer berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure. Die freie Disulfosäure ist eine stark saure, farblose, ölige Flüssigkeit, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Guareschi bestätigt, dass aus Aethylidenchlorür und Ammoniumsulfid die Disulfosäure nicht erhalten wird, während aus Aethylenbromür und Ammoniumsulfid die Aethylen-disulfosäure dargestellt wurde und diese führte dann zu folgenden vergleichenden Angaben:

	Aethyliden- disulfosäure	Aethylendisulfo- säure
Bariumsalz durch Alkohol gefällt	$2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	wasserfrei
Aus Wasser krystallisirt	$3 \text{H}_2\text{O}$	wasserfrei
1 Th. Bariumsalz löst sich in Th. Wasser	8.95 bei 17°	35.1 bei 17°
1 Th. Bariumsalz löst sich in Th. Wasser	7.65 bei 22°	21.6 bei 21°
Natriumsalz	mit H_2O	mit $2\text{H}_2\text{O}$
Kaliumsalz	mit $2\text{H}_2\text{O}$	mit $2\text{H}_2\text{O}$
1 Th. Kaliumsalz löst sich in Th. Wasser	1.56 bei 17°	2.64 bei 17° .

Alle Salze der Aethylidendisulfosäure sind wohl krystallisirt und in Wasser löslich; die Salze von Magnesium, Zink, Cadmium und

Kupfer lösen sich auch in Weingeist. Die folgenden Salze wurden analysirt:

Kaliumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 K_2 + 2H_2 O$
Bariumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Ba + 3H_2 O$ (und $3\frac{1}{2}H_2 O$)
Natriumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Na_2 + H_2 O$
Calciumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Ca$
Magnesiumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Mg + 5H_2 O$
Cadmiumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Cd + 2H_2 O$
Kupfersalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Cu + H_2 O$.

Auch Silbersalz und Quecksilberoxydulsalz sind in Wasser löslich; das Zinksalz ist sehr zerfliesslich.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von J. Guareschi ist Podophyllin keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge von einem in Aether löslichen Harz (gegen 70 pCt.) mit einem darin unlöslichen Glykosid. Letzteres wird sowohl durch Emulsin als auch durch verdünnte Schwefelsäure gespalten, aber das neben Glykose entstehende Spaltungsprodukt ist noch nicht näher untersucht. Podophyllin enthält keinen Stickstoff und giebt keine Alkaloidreactionen. Die wässrige Lösung hat saure Reaction, sie fällt Metallsalze nicht, aber in der Wärme reducirt sie Silbernitrat. Mittelst der Kalischmelze wurden aus Podophyllin krystallinische Körper erhalten, welche qualitativ als Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure und Pyrocatechin erkannt wurden. Es soll noch weiter festgestellt werden, ob diese Körper vom Harz, oder vom Glycosid, oder etwa von beiden berühren.

L. Ricciardi (Accad. d'agricoltura di Torino Vol. 22) hat 7 amerikanischen und 3 ungarische, auf der Versuchsstation von Caverta bei Neapel angebaute Tabaksorten in derselben Richtung untersucht, wie ich dies bereits früher (Berichte XI, 1385) von anderen Tabaksorten zu berichten hatte. Der Aschengehalt der bei 100^0 getrockneten Blätter beträgt etwa 24—26 pCt. und der Gehalt an Nikotin ist ein relativ sehr hoher. Er beträgt im Mittel 4—5 pCt. und steigt in 2 Sorten bis auf 6.5 pCt.

A. Cossa (Accad. d. Lincei Vol. 3) giebt ausführlichere Mittheilungen (vgl. Berichte XI, 1837) bezüglich der von ihm auf Gehalt an Ceritmetallen untersuchten Mineralsubstanzen, zunächst über eine Anzahl von Apatiten, auch solchen, welche das Didymspectrum nicht zeigen und über verschiedene Scheelite, namentlich die von Traversella. In 3 Exemplaren wurden 0.2 bis 0.3 pCt. Ceritoxide gefunden.

Cossa giebt eine ausführliche Beschreibung und Messung von Absorptionsspectren in Mineralien, welche Ceritmetalle enthalten. Durch Fällung von Didymnitrat mit Natriumwolframat wurde Didymwolframat dargestellt. Es ist ein röthlicher Niederschlag, welcher auch nach mehreren Tagen nicht krystallinisch wird. Er entspricht der Formel $W Di O_4$, worin Di nach Marniac = 96 angenommen ist.

Wird das amorphe Didymwolframat im Gebläseofen mit einem Ueberschuss von Kochsalz bis zur vollständigen Verflüchtigung des Kochsalzes erhitzt, so erhält man röthlich gelbe, anscheinend dimetrische Oktaëder von Didymwolframat. Wird amorphes Calciumwolframat unter Zusatz einer geringen Menge des Didymsalzes in ähnlicher Weise mit Kochsalz erhitzt, so bleiben Scheelitkrystalle vom Ansehen derjenigen von Traversella, welche auch wie diese das Didymspectrum zeigen. Auch in den von L. Ricciardi's Analysen (siehe oben) herrührenden Tabaksaschen wurden die Ceritmetalle aufgefunden, ebenso in einem die Röhren eines römischen Aquadukts ausfüllenden Kalkabsatz, welcher in Cividale (Friaul) gefunden worden. Es kann hieraus geschlossen werden, dass wohl auch die Abdampfungsrückstände sehr grosser Wassermengen Ceritmetalle enthalten mögen, wie dieselben denn überhaupt in der Natur sehr verbreitet zu sein scheinen.

Mit Anerkennung zu erwähnen und der Nachahmung zu empfehlen ist es, dass der Bischof Scalabrini von Piacenza bei Eröffnung des aus dem Anfang des vierten Jahrhunderts herrührenden Grabmals von S. Antonius Martyr. eine wissenschaftliche Commission ersuchte, den Grabesinhalt physikalisch, chemisch und astrologisch zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit hat D. Vitali in einem amphora-ähnlichen Gefäss eine mit erdiger Masse gemengte, braune Substanz aufgefunden, welche sich, ihren Reaktionen nach, wie Blutrückstand verhielt und woraus nach so langer Zeit noch Häminkrystalle erhalten werden konnten. Es ist notorisch, dass das Grabmal mindestens seit 260 Jahren nicht berührt worden war. Die Häminkrystalle wurden auch von F. Selmi als solche erkannt und eine Abbildung derselben ist beigegeben. In dem Bericht von Vitali ist es auffallend, dass er angiebt, die Häminkrystalle auch ohne Zusatz von Essigsäure und Kochsalz erhalten zu haben, und dass bei der spectralanalytischen Untersuchung die charakteristischen Absorptionsbänder nicht beobachtet werden konnten. Vitali sucht beides durch die Annahme zu erklären, das Blut habe bei Luftabschluss eine saure Gährung erlitten. Die Lösung hatte in der That saure Reaktion.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit älterer Blutmassen, hatte Ihr Correspondent vor etwa zehn Jahren Gelegenheit einen Blutrückstand zu untersuchen, welcher aus einer vor hundert Jahren angelegten Florentiner Sammlung herrührte. Es war eine fast schwarze, hornige Masse, wahrscheinlich der Rückstand von bei sehr gelinder Wärme eingedunstetem, defibrinirtem Blut. Die Masse war in einem trockenen Raum, aber in nur mit aufgelegtem Deckel lose verschlossenem Gefäss aufbewahrt worden, hatte sich aber fast unverändert erhalten. Die Eiweisskörper waren noch zum grossen Theil in Wasser löslich und die Lösung ging nach einiger Zeit in Fäulniss über. Die Blutrystalle wurden in grösster Vollkommenheit erhalten und die Spec-

tralbänder waren auch bei starker Verdünnung der wässrigen Lösung noch deutlich zu erkennen. Eine Lösung von 1 Theil Blut in 6000 bis 7000 Theilen Wasser lässt die Absorptionsbänder bei guter Beleuchtung noch sehr schön hervortreten.

F. Mauro (Gazz. chim.), hat einen blaugrünen Spinell von Tiriolo in Calabrien analysirt und fand dessen Zusammensetzung entsprechend der Formel $\text{Al}_2(\text{Zn}\frac{1}{2}\text{Mg}\frac{3}{2}\text{Fe}\frac{1}{2})\text{O}_4$ mit 0.35 pCt. Antimon-oxyd in Substitution einer äquivalenten Menge von Thonerde. Dichte = 3.7.

Nach E. Paternò und A. Oglialoro (Gazz. chim.) sind Limonin (aus verschiedenen Citrusarten) und Columbin (aus *Menispermum palmatum*), trotz ihrer nahe übereinstimmenden Zusammensetzung, doch nicht identisch, wie dies C. Schmidt für wahrscheinlich gehalten. Sie geben Notizen über die Darstellung beider Körper und fanden den Schmelzpunkt des Limonins zu 275° , denjenigen des Columbins zu 182° . Limonin löst sich in Kalilauge unverändert, während Columbin beim Kochen mit Kalilauge eine Säure entstehen lässt. Dagegen vereinigt sich Limonin mit Baryt zu einer Verbindung, welche zwar durch Kohlensäure nicht zersetzt wird, aus welcher aber stärkere Säuren unverändertes Limonin abscheiden. — Bei der Reinigung des Columbins wurde noch eine in Alkohol weniger lösliche Verbindung erhalten, welche aus Eisessig in bei $218\text{—}220^\circ$ schmelzenden Prismen krystallisirt und 1 pCt. Kohlenstoff weniger enthält als das Columbin. — Die Zusammensetzung von Limonin und Columbin wurde mit den bereits vorhandenen Analysen übereinstimmend gefunden.

E. Paternò und A. Oglialoro haben früher (d. Ber. X, 83) einen als Pikrotoxid, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_{11}$, bezeichneten Körper beschrieben, für welchen sie später die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$ vorschlugen (diese Berichte X, 1100) und zwar in Folge der Darstellung eines Bromderivats $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}_6$ und namentlich eines Pikrotoxidhydrats, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$, und eines Diacetylderivates von diesem letzteren: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_7$. Die Autoren sind nunmehr (Gazz. chim.) geneigt, diese letztere Verbindung als ein Monoacetylderivat $\text{C}_{15}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_7$ zu betrachten. Für diese letztere Formel spreche die Existenz eines Benzoylderivats $\text{C}_{15}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_7$, welches durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Pikrotoxidhydrat erhalten wird und aus kochendem Alkohol in bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Pikrotoxidhydrat stellt man besten dar, indem man eine kochende, weingeistige Lösung von Pikrotoxin mit Salzsäure sättigt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und dann das Pikrotoxidhydrat durch Aether ausschüttelt und mehrmals umkrystallisirt.

Wird Pikrotoxin und Natriumacetat in Acetanhydrid gelöst am Rückflusskühler einen Tag lang im Sieden erhalten, so erhält man eine gegen 245° schmelzende, krystallinische Verbindung von der

Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_8$, welche ein ebenfalls krystallinisches Bromadditionsprodukt $C_{19}H_{20}Br_3O_8$ bildet; letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 180° . Die Verfasser geben an, welche Formeln diesen Verbindungen zugeschrieben werden könnten, ohne sich vorerst für eine derselben entscheiden zu können. — Bei Einwirkung von Natriumacetat und Acetanbydrid auf Pikrotoxin entsteht in geringerer Menge noch eine zweite, krystallinische und bei 227° schmelzende Verbindung, welche 2 pCt. Kohlenstoff weniger enthält als die bei 245° schmelzende.

182. G. Wagner, aus St. Petersburg, im März 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 7./19. December 1878.

Es wurde eine Abhandlung des Hrn. N. Beketoff über „Ermittelung der Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium“ verlesen (Journal d. R. phys.-chem. Ges. XI, 4). Zur Ausführung des Experiments wurde chemisch reines Palladium so lange ausgeglüht, bis es sich mit einer deutlichen Oxydschicht überzog, alsdann im Wasserstoffstrome reducirt und von dem absorbirten Wasserstoff im Kohlensäurestrome befreit. Nach dem Erkalten in der Kohlensäureatmosphäre wurde das Metall gewogen und hernach mit Wasserstoff gesättigt. Zur Ermittlung des Gewichts des absorbirten Wasserstoffs wurde das Wasserstoffpalladium in einer zugeschmolzenen, mit Wasserstoff angefüllten Röhre gewogen. Da das Gewicht dieser Röhre mit der in ihr enthaltenen Luft wie ihre Capacität schon vorher bestimmt waren, so war hierdurch die Möglichkeit gegeben, die durch Ersetzung der Luft durch Wasserstoff bedingte Gewichtsänderung zu berechnen und dieselbe bei der Bestimmung des Gewichts des vom Palladium absorbirten Wasserstoffs in Betracht zu ziehen. Da das Wasserstoffpalladium vor dem Eintauchen in das Wasser des Calorimeters längere Zeit auf eine constante Temperatur (gegen 100°) zu erhitzen war, so musste dieses Erhitzen, um der Dissociation vorzubeugen, wiederum im Wasserstoffstrome vorgenommen werden, wobei das Palladium von neuem Wasserstoff absorbiren, oder im Gegentheile einen Theil von dem früher absorbirten in Freiheit setzen konnte, je nachdem ob es vor dem Erhitzen hinsichtlich 100° übersättigt oder umgekehrt nicht hinreichlich mit Wasserstoff gesättigt war; denn nach Hautefeuille und Troost enthält die in Rede stehende Legirung bei 100° eine constante Menge Wasserstoff, nämlich circa 720° Volume. Hieraus ist ersichtlich, dass das Gewicht des Wasserstoffpalladiums während des Erhitzens eine Aenderung erleiden konnte und deshalb nach der Ausführung des Versuchs