

Analyse des Bromhydrats:

	Ber. für $C_{17}H_{19}N_2Br_2$	Gefunden
C	49.39	49.74 pCt.
H	5.08	5.24 »
N	6.78	6.40 »
Br	38.74	38.37 »

β - β -Dibromacrylsäure bildet gleichfalls Condensationsproducte mit aromatischen Aminen, doch sind dieselben noch nicht näher studirt worden. Die aus Brompropionsäure erhaltenen Producte gehören offenbar der Klasse der Amidine an, und diejenigen, welche aus Dibromacrylsäure entstehen und noch die 3 Kohlenstoffatome dieser Säure enthalten, dürften als Propenylamidinverbindungen anzusehen sein.

Diese Substanzen sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Zum Schluss sprechen wir den Herren A. L. Smith und C. J. Wheeler für ihre werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit unsern besten Dank aus.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

588. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 24. December.)

Thioschwefelsaures Strontium.

Kessler ¹⁾ giebt an, dass man aus einer Lösung des thioschwefelsauren Strontiums, die bei 50° oder darüber verdampft wird, ein Salz von der Formel $SrS_2O_3 + aq$ erhält. Diese Angabe wurde bestätigt. Die bei 70° entstandenen kleinen, prismatischen Krystalle waren glänzend und durchsichtig.

	Ber. für $SrS_2O_3 + aq$		Gefunden
SrO	103.5	47.59	46.81 pCt.
S ₂ O ₂	96	44.14	43.82 »
aq	18	8.27	— »
	217.5	100.00	

¹⁾ Pogg. Ann. 74, 281.

Das Wasser lässt sich nicht ohne Zersetzung des Moleküls austreiben. Dieselbe tritt schon bei 100° ein.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.7664 : 1 : 0.7671.$$

$$\beta = 87^\circ 29'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty P \infty, a = \{100\} \infty P \infty,$$

$$m = \{210\} \infty P 2, n = \{320\} \infty P \frac{3}{2}, o = \{\bar{1}11\} + P \text{ und } r = \{\bar{1}01\} + P \infty.$$

Die kleinen glänzenden Krystalle sind meist dick tafelförmig nach der Symmetrieebene oder auch wohl kurz prismatisch nach der Verticalaxe; sie sind höchstens 1mm lang und etwa 1/2 mm dick. Die Prismenzone ist regelmässig gestreift, da noch weitere Prismen auftreten, deren Zeichen indess nicht ermittelt werden konnten; auch die Pyramidenflächen sind meistens gekrümmt oder gestreift, so dass die erhaltenen Messungsergebnisse recht ungenau sind.

	Beobachtet	Berechnet
b : m = (010) : (210)	69° 3'	—
b : o = (010) : ($\bar{1}11$)	63° 24'	—
m : r = ($\bar{1}10$) : ($\bar{1}01$)	44° 58'	—
a : r = ($\bar{1}00$) : ($\bar{1}01$)	40° 56'	40° 45'
o : m = ($\bar{1}11$) : ($\bar{1}10$)	37° 50'	37° 34'
o : m = ($\bar{1}11$) : (110)	ca. 61 1/2°	61° 48'
b : n = (010) : (320)	62° 47'	62° 57'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu klein und unvollkommen. Zwillinge nach dem Orthopinakoïd nicht selten.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die Krystallform dieser Verbindung angenähert mit derjenigen des Salzes BaS₂O₃ + aq, welches Bäckström¹⁾ kürzlich beschrieb, übereinstimmt. Dasselbe ist zwar rhombisch, hat aber das Axenverhältniss a : b : c = 0.7304 : 1 : 0.7248 und zeigt im Allgemeinen die gleichen Formen.

Thioschwefelsaures Magnesium.

Aus thioschwefelsaurem Baryum und Magnesiumsulfat wurde eine Lösung erhalten, die beim Eindampfen in gelinder Wärme grosse, farblose Prismen lieferte. Zur Identificirung derselben mit den von

¹⁾ Zeitschr. für Kryst. 17, 98.

Rammelsberg untersuchten und gemessenen Krystallen wurde in ihnen die Thioschwefelsäure titrimetrisch bestimmt.

Ber. für $MgS_2O_3 + 6aq$	Gefunden
S_2O_2 39.34	39.03 pCt.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7674 : 1 : 0.7294.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty, \quad b = \{010\} \infty \check{P} \infty,$$

$$o = \{111\} P, \quad q = \{011\} \check{P} \infty, \quad r = \{102\} \frac{1}{2} \bar{P} \infty \quad \text{und} \quad n = \{140\} \infty \check{P} 4.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid und bis 20 mm lang, 10 mm breit und 1½ mm dick. Von den Randflächen herrschen das Brachypinakoid und die Pyramide vor, während das Makrodoma zwar regelmässig vorhanden ist, aber meist ganz zurücktritt. Das Brachydoma und das Prisma wurden nur an einzelnen Individuen beobachtet, die letztere Form in einseitiger Ausbildung, im Uebrigen aber gaben sich keinerlei Anzeichen einer Hemimorphie zu erkennen. Die sämtlichen Formen wurden bereits von Rammelsberg¹⁾ beobachtet, mit Ausnahme des Prismas {140}; dafür findet sich aber ein anderes Prisma {150} angegeben.

	Beobachtet	Berechnet	Rammelsberg
$r : r = (102) : (\bar{1}02)$	50° 50'	—	55° 50'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	55° 44'	—	56° 12'
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	75° 6'	75° 2'	75° 16'
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	100° 18'	100° 18'	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	72° 25'	72° 13'	—
$b : n = (010) : (140)$	18° 14'	18° 3'	—
$b : l = (010) : (150)$	—	—	16° 0'
$r : n = (102) : (140)$	82° 22'	82° 26'	—
$o : n = (111) : (140)$	50° 30'	50° 43'	—
$o : n = (\bar{1}\bar{1}1) : (140)$	74° 58'	75° 11'	—
$o : r = (111) : (102)$	33° 0'	32° 51'	—

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoid.

Erste Mittellinie = Axe c.

2E = ca. 40° für Natriumlicht in Luft.

Dispersion $\varrho > \nu$.

¹⁾ Kryst. phys. Chem. I, 494.

Thioschwefelsaures Nickel.

Die Verbindung wurde durch Behandeln von Nickelsulfat mit Baryumthiosulfat dargestellt. Aus der Lösung wurden durch Eindampfen bei 30° grüne, tafelförmige Krystalle erhalten, während sich ein wenig Schwefelnickel abschied. Sie sind nach der Formel $\text{NiS}_2\text{O}_3 + 6 \text{aq}$ zusammengesetzt, wie schon Rammelsberg fand, der auch bereits die Isomorphie mit dem Magnesiumsalz erkannte.

	Ber. für $\text{NiS}_2\text{O}_3 + 6 \text{aq}$		Gefunden
NiO	74.5	26.75	26.55 pCt.
S ₂ O ₂	96	34.47	34.39 »
6 aq	108	38.78	
	<u>278.5</u>	100.00	

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.7668 : 1 : 0.7290.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty, \quad b = \{010\} \infty \check{P} \infty, \quad o = \{111\} P,$$

$$q = \{011\} \check{P} \infty \quad \text{und} \quad r = \{102\} \frac{1}{2} \bar{P} \infty$$

Die grün gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoid und bis 10 mm lang, 5 mm breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Die Individuen gleichen im Uebrigen den bereits beschriebenen Krystallen des Magnesiumsalzes, nur mit dem Unterschied, dass Anzeichen für eine Hemimorphie hier nicht aufgefunden werden konnten. Auch ein Prisma wurde hier nicht beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	55° 42'	—
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	75° 4'	—
$o : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1})$	100° 2'	100° 5'
$b : q = (010) : (011)$	53° 53'	53° 54'
$a : r = (100) : (102)$	25° 20'	25° 25 $\frac{1}{2}$ '
$r : o = (102) : (111)$	33° 0'	32° 55'

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoid b.

Durch die Pinakoide a und b wurde ein Austritt von optischen Axen nicht beobachtet. Es scheint somit auch hinsichtlich der optischen Orientirung Uebereinstimmung mit dem isomorphen Magnesiumsalz zu bestehen. Zur Herstellung einer Platte nach der Basis waren die Krystalle zu dünn.

Thioschwefelsaures Kobalt.

Wie das Nickelsalz dargestellt, nimmt die rothe Lösung beim Eindampfen bei 30° anfangs einen missfarbenen Ton an, weil sich ein wenig Schwefelkobalt ausscheidet. Dann wird sie tiefblau und giebt beim Stehen nach einiger Zeit kleine rosenrothe Prismen, die an der Luft verwittern. Die von Rammelsberg aufgestellte Formel $\text{CoS}_2\text{O}_3 + 6\text{aq}$ wurde bestätigt.

	Ber. für $\text{CoS}_2\text{O}_3 + 6\text{aq}$		Gefunden
CoO	75	26.88	26.92 pCt.
S_2O_2	96	34.41	34.51 »
6 aq	108	38.71	— »
	<hr/>	<hr/>	
	279	100.00	

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.8881 : 1 : 0.7360.$$

$$\begin{aligned} A &= 91^\circ 38' & \alpha &= 91^\circ 52' \\ B &= 91^\circ 49' & \beta &= 92^\circ 2' \\ C &= 83^\circ 32' & \gamma &= 83^\circ 28' \end{aligned}$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty, n = \{\bar{1}\bar{1}0\} \infty P, s = \{101\} P' \infty$$

$$\text{und } r = \{\bar{1}01\} P, \infty.$$

Die roth gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 3 mm lang und 1½ mm dick bzw. breit. Prisma und Brachydoma sind in der Regel von gleicher Grösse; dasselbe gilt auch von den beiden Endflächen s und r. Die Flächen zeigen sich vielfach gebrochen und gekrümmt, so dass die Messungsergebnisse wenig genau sind.

	Beobachtet	Berechnet
$b : n = (0\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$	52° 8'	—
$b : s = (010) : (101)$	84° 15'	—
$n : s = (\bar{1}\bar{1}0) : (101)$	63° 7'	—
$r : s = (\bar{1}01) : (101)$	80° 10'	—
$r : n = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0)$	62° 10'	—
$r : b = (\bar{1}01) : (0\bar{1}0)$	87° 20'	87° 23'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Thioschwefelsaures Eisenoxydul.

Eine Lösung dieses Salzes wurde durch wechselseitige Zersetzung von Eisenvitriol und Baryumthiosulfat erhalten. Mit einem Gemisch von ⅔ Alkohol und ⅓ Aether versetzt, schied sich aus ihr eine

grüne, ölige Flüssigkeit ab, die beim Stehen über Schwefelsäure kleine, grüne Krystalle lieferte, die sich allmählich durch Oxydation bräunen. Vortmann und Padberg¹⁾, welche dieselben kürzlich auf gleiche Weise erhalten haben, geben ihnen die schon früher von K ö n e²⁾ aufgestellte Formel $\text{FeSe}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$ Unsere Analyse stimmt damit überein.

	Ber. für $\text{FeSe}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq}$		Gefunden
FeO	72	27.91	27.85 pCt.
S ₂ O ₂	96	37.21	36.91 »
5 aq	90	34.88	—
	258	100.00	

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.37673 : 1 : 0.57844.$$

$$\begin{aligned} A &= 105^\circ 9' & \alpha &= 104^\circ 57' \\ B &= 98^\circ 31' & \beta &= 98^\circ 8\frac{1}{2}' \\ C &= 92^\circ 32' & \gamma &= 89^\circ 40' \end{aligned}$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= \{100\} \infty \bar{P} \infty, \quad b = \{0\bar{1}0\} \infty \check{P} \infty, \quad c = \{001\} o P, \quad p = \{111\} P', \\ o &= \{\bar{1}11\} P, \quad w = \{\bar{1}\bar{1}1\} P, \quad v = \{1\bar{1}\bar{1}\} P, \quad l = \{0\bar{1}\bar{1}\}. \end{aligned}$$

Die grünlich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und 2—3 mm lang und 1—1¹/₂ mm dick. Von den Endflächen herrschen die Tetartopyramiden o und w meist vor, während die übrigen Pyramiden ebenso wie Basis und Brachydoma mehr zurücktreten. Die Krystallflächen sind meist matt und trübe, bezw. werden es mit der Zeit, so dass die Genauigkeit der Messung keine grosse ist.

	Beobachtet	Berechnet
a : b = (100) : (010)	87° 28'	—
a : o = ($\bar{1}$ 00) : ($\bar{1}$ 11)	53° 23'	—
b : o = (010) : ($\bar{1}$ 11)	50° 6'	—
a : w = ($\bar{1}$ 00) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	42° 25'	—
a : l = (100) : (0 $\bar{1}$ 1)	85° 28'	—
b : w = (0 $\bar{1}$ 0) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	61° 50'	61° 44'
b : l = (0 $\bar{1}$ 0) : (0 $\bar{1}$ 1)	—	49° 35'
b : c = (010) : (001)	ca. 74°	74° 51'
a : c = (100) : (001)	—	81° 29'

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2640.

²⁾ Pogg. Ann. 63, 431.

a : p = (100) : (111)	45° 50'	45° 43'
b : p = (010) : (111)	—	51° 13'
b : v = (0 $\bar{1}$ 0) : (1 $\bar{1}$ 1)	—	68° 8'
a : v = (100) : (1 $\bar{1}$ 1)	ca. 38 $\frac{1}{2}$ °	38° 35'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

589. Ludwig Oelkers: Ueber das Vorkommen von Quecksilber in den Bandwürmern eines mit Quecksilber behandelten Syphilitikers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der med. Klinik in Göttingen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Dass nach Einreibung mit Quecksilberpräparaten das vom Körper resorbirte Quecksilber sich im Harn und in den Faeces nachweisen lässt, ist eine bekannte Thatsache, unbekannt dagegen scheint bis jetzt die Beobachtung zu sein, dass Quecksilber auch von Bandwürmern, die im Darne leben, aufgenommen werden kann. Folgender Fall, bei dem es sich um das Vorkommen von Quecksilber in zwei Bandwürmern eines Syphilitischen nach Gebrauch einer Schmierkur mit grauer Salbe handelt, dürfte daher allgemeines Interesse beanspruchen.

Am 21. October d. J. wurde auf der syphilitischen Abtheilung der med. Klinik ein 28jähriger Schlächtergeselle aufgenommen, der bereits im Mai 1889 im Bremer Krankenhause eine Schmierkur durchgemacht und dabei 56 g Unguentum hydrargyri cinereum Pharm. Germ. verrieben hatte. Die in Bremen begonnene Kur wurde hier fortgesetzt und es gelangten noch 120 g grauer Salbe zur Verwendung. Patient hatte also im Ganzen 176 g des erwähnten Quecksilberpräparates, entsprechend etwa 59 g Quecksilber verrieben. Schon in Bremen waren dem Patienten Bandwurmglieder abgegangen, Mitte November d. J. wurden hier ebenfalls solche beobachtet; dieselben waren durch eine eigenthümlich graue Färbung — gegenüber der sonst weissen Farbe dieser Darmparasiten — auffällig. Bei einer darauf eingeleiteten Abtreibungskur mit Extractum filicis maris wurden zwei Bandwürmer (*Taenia mediocanellata*) erhalten, deren graue Farbe einen Quecksilbergehalt vermuthen liess. Herr Geheimrath Ebstein veranlasste mich, darauf zu prüfen, und es konnte in der That in den grauefärbten Bandwürmern Quecksilber nachgewiesen werden.