

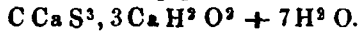
Tagen war reichlich Albumin entstanden. — Lässt man Senfölmilch durch eine Thonzelle filtriren unter Ersetzung des Filtrats durch eine Lösung der Milchsalze, so zeigt sich im Filtrat zuerst nur Milchalbumin, später Albumin mit Casein, zuletzt nur Casein; Milchzucker liess sich bis zum Ende der Filtration, die für 200 Gr. 6—8 Wochen dauerte, im Filtrat und im Thonzelleninhalt nachweisen; die Milchkügelchen bleiben als sehr feste Butter in der Thonzelle zurück.

79. H. Schiff, aus Florenz den 18. März 1872.

Seit mehr als einem halben Jahre sind Ihnen keine Berichte mehr über hiesige chemische Leistungen zugekommen. Mit Vergnügen komme ich daher Ihrer desfallsigen Aufforderung entgegen, Ihnen von Zeit zu Zeit solche Berichte zugehen zu lassen. Mögen dieselben auch auf diesem Gebiete dazu beitragen, die Beziehungen enger zu knüpfen, welche sich auch in anderer Hinsicht zwischen beiden Ländern stets inniger zu gestalten scheinen. Obwohl mein heutiger Bericht eine ziemliche Spanne Zeit zu umfassen hätte, so ist doch die Ernte keine besonders reichliche. Während der Sommermonate tritt hier gewöhnlich vollkommener Stillstand in den Arbeiten ein und besondere Umstände, welche hier zu erwähnen nicht der Ort ist, haben noch dazu beigetragen, die Zahl der Arbeiten im vergangenen Sommer noch mehr zu vermindern. Einzelne derselben haben bereits auf anderem Wege Eingang in die deutsche Journalliteratur gefunden, so zunächst eine Arbeit von Pisati und Paternò über Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd (*Zeitschr. f. Chem.* 1871, pag. 385), eine Mittheilung von Pratesi über Sulfanilsäure (diese Berichte 1871, pag. 970. 978) und andere.

Prof. Campani (Siena) theilt in der *Gazz. chim. ital.* p. 469 mit, dass er Eisen und Mangan sowohl in den Blutkörperchen als auch in dem klaren Serum des Ochsenbluts gefunden habe, bei weitem reichlicher jedoch in der Asche der Körperchen. — Derselbe macht darauf aufmerksam, dass ammoniakalische Carminlösung im Spektrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe wie wässrige Blutlösung. Wässrige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässriger oder ammoniakalischer Krappauszug. — Campani hat auch aufs Neue bestätigt, dass bei der spontanen Zersetzung der Blausäure sich Harnstoff bilde. — Eine von Peloggio vorgeschlagene Jodreaction, welche auf Elektrolyse der mit Stärkekleister und HCl versetzten Flüssigkeit beruht, findet Campani viel weniger empfindlich als die gewöhnlichen Jodreactionen mit Bromwasser und Stärke oder Schwefelkohlenstoff.

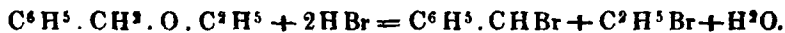
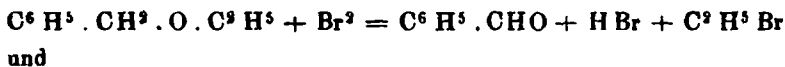
F. Sestini (*Gazz. chim.* pag. 473) findet, dass Wasser etwa $\frac{1}{1000}$ Schwefelkohlenstoff löst. Die Lösung zersetzt sich allmählig, schneller im Lichte als im Dunkeln. Schwefelkohlenstoff bildet mit Wasser und den Hydraten der alkalischen Erden zuerst Sulfüre, welche sich dann in Sulfo-carbonate umwandeln; letztere vereinigen sich mit den Hydraten zu krystallisirten Verbindungen von gelber oder rother Farbe. Für eine Kalkverbindung giebt er die Formel



Sestini schlägt dieses Verhalten als Reaction auf Schwefelkohlenstoff vor.

Cannizzaro hat die bereits früher erwähnten geschichtlichen Notizen zur Entwicklung der chemischen Molekulartheorie in mehreren Heften der *Gazz. chim.* fortgesetzt.

E. Paternò (Palermo) erhält bei Einwirkung von Brom auf Aethylbenzyläther bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriger Destillation: Benzaldehyd, Benzoylbromür, Benzylbromür, Bromäethyl, Bromwasserstoff und eine geringe Menge Wasser. Er giebt die Gleichungen:



Das Brombenzoyl entstehe durch Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd. Er erhielt es in farblosen bei 80° C. schmelzenden Krystallen.

Paternò (*Gazz. chim.* 589) hat die von Zincke bei Kohlenwasserstoffen angewandte Methode auf die Phenole übertragen. Durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Anisol und Phenol bei Gegenwart von Zink erhält er Benzylanisol $C^6 H^4 \begin{Bmatrix} C^7 H^7 \\ O \cdot CH^2 \end{Bmatrix}$ und hieraus durch Jod-

wasserstoff Benzylphenol $C^6 H^4 \begin{Bmatrix} C^7 H^7 \\ O H \end{Bmatrix}$. Letzteres wird, wie er soeben mittheilt, auch direct mittelst Phenol erhalten und die nach beiden Methoden erhaltenen Benzylphenole sind identisch. Benzylphenol bildet weisse seidenglänzende Krystalle, welche bei 84° schmelzen und unter theilweiser Verkohlung destilliren; bei 4—5^{mm} Druck destillirt es unverändert bei 175—180°. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Das Benzylanisol wird durch öftere Destillation im Vacuum als dem Anisol ähnliche Flüssigkeit erhalten, welche selbst in Kochsalz und Schnee nicht krystallisirt. Sie kocht unter gewöhnlichem Druck bei etwa 305°; bei 4^{mm} Druck siedet sie bei 155°. — Dichte 1,073 bei 0° und 0,993 bei 100°. — In beiden Reactionen entstehen noch höher siedende Substanzen, welche bis jetzt nicht näher untersucht sind.

Bei Einwirkung von $P Cl^3 Br^2$ auf wasserfreies Chloral hat Paternò (das. 590) eine Verbindung $C^2 H Cl^3 Br^2$ als farblose Flüssig-

keit erhalten. Sie kocht unter theilweiser Zersetzung bei 200°, unter 12—15^{mm} Druck unverändert bei 93—95°; sie destillirt auch mit den Wasserdämpfen, ist aber in Wasser nicht löslich. Dichte 2,317 bei 0° und 2,129 bei 100°. Wird durch alkoholische Kalilauge heftig angegriffen, wobei neben anderen Produkten wahrscheinlich C²Cl²Br² entsteht.

Andere Chlorbromüre des Kohlenstoffs hat Paternò (das. 593) durch Einwirkung von Brom auf Chloroform und auf C²HCl⁵ erhalten. Chloroform bei 200° mit Brom behandelt, lieferte durch Fraktionirung bei 104° siedendes CCl³Br, welches dem Chloroform ähnlich riecht, bei 0° 2,058 und bei 100° 1,842 wiegt.

C²HCl⁵, aus PCl⁵ und Chloral erhalten, wird bei 200° von Brom angegriffen und in eine Krystallmasse verwandelt, welche man aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Verbindung ist C²Cl⁴Br², dem C²Cl⁶ sehr ähnlich, und nach Scacchi mit diesem isomorph. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Abscheidung von Brom. Paternò betrachtet diese Verbindung mit der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C Cl}^3 \\ \text{C Cl Br}^2 \end{array} \right.$ als isomer mit dem früher von Malaguti erhaltenen $\left\{ \begin{array}{l} \text{C Cl}^3 \text{ Br} \\ \text{C Cl}^2 \text{ Br} \end{array} \right.$

Aethylidenbromür CH².CHBr² ist von Paternò und Pisati (das. 596) aus PCl³Br² und Aldehyd als bei 110—112° siedende Flüssigkeit erhalten worden, wahrscheinlich identisch mit gebromtem Bromäthyl, aber ganz verschieden von dem Bromäthyliden, welches Wurtz und Frapolli aus Aldehyd und PBr³ dargestellt haben und welches vielleicht ein Diaethylidenoxybromür war.

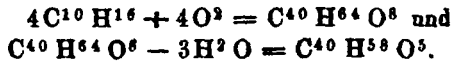
Bellucci (das. 687) hat durch neue Experimente dargethan, dass das unter Wasser durch verschiedene Pflanzen im Sonnenlicht entwickelte Sauerstoffgas auf Jodkaliumkleister nicht wie Ozon wirkt.

F. Selmi hat in den Acten der Academie zu Bologna seine Erfahrungen über Auffindung kleiner Mengen von Arsen und Phosphor in Vergiftungsfällen mitgetheilt. Für Arsen vereinigt er die Abscheidung als Chlorarsen mit dem Verfahren von Marsh in einem einzigen Apparat. Zum Nachweis sehr kleiner Phosphormengen hält er das Anziehen desselben mit Schwefelkohlenstoff für zweckdienlich.

F. Selmi hat ferner eine Reihe kleiner Handgriffe angegeben, um Blutkrystalle mit grösserer Sicherheit zu erhalten und studirte zugleich den Einfluss einiger Salze und Säuren u. s. w. auf den Verlauf der Reaction.

J. Guareschi (*Bollettino geolog. del Regno d'It.*) hat im Laboratorium zu Florenz ein fossiles Erdharz untersucht, welches sich im oberen Arnothale an dem westlichen Rande eines Lignitbeckens findet, an einer Stelle, die ohne Zweifel einem früheren Binnensee entspricht. Das Harz bildet gelbliche, zerreibliche Klumpen, welche mit russender

Flamme brennen und einige Aehnlichkeit mit dem Thüringer Pyropissit zeigen. Diese enthalten etwas über 40% organische Substanz, bestehend aus einem in Alkohol leicht löslichen Harz, der Formel $C^{10}H^{16}O^2$ entsprechend, und aus einem sehr wenig in Alkohol, aber leicht in Benzin oder Terpentinöl löslichen Harz, entsprechend $C^{40}H^{58}O^5$. Betrachtet man sie als aus einem Terebin des Nadelholzes (welches die erwähnten Lignitlager bildet) entstanden, so ergeben sich die folgenden Beziehungen:



Bernsteinsäure oder die Derivate des Colophoniums konnten nicht aus diesen Harzen erhalten werden.

D. Amato (*Nuovo Cimento* 1872, pag. 131) hat ebenfalls im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Cyankalium auf Dichlor-essigäther untersucht. Er erhielt dabei nicht Dicyanessigäther, sondern

Dicarbamidoessigäther $CH \begin{pmatrix} CO.NH^2 \\ CO.O.C^2H^5 \\ CO.NH^2 \end{pmatrix}$, welcher aus Wasser um-

krystallisirt, in bei $190 - 191^{\circ}$ schmelzbaren, farblosen Prismen erscheint, welche sich oberhalb 200° zersetzen. Die Verbindung ist neutral und fällt Chlorplatin nicht. Die Säure $CH(CO^2H)^3$ konnte bis jetzt nicht daraus erhalten werden, wohl aber als directe Zersetzungsprodukte derselben Malonsäure, Oxalsäure, Essigsäure und wahrscheinlich Glykolsäure.

Ich hatte früher (*Zeitschr. f. Chem.* 1870, p. 77) Gelegenheit mitzutheilen, dass die bei der Darstellung von Oenanthol aus Ricinusöl zurückbleibende harzige, aufgeblähte Masse durch Destillation vollständig in flüssige Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden könnte. Amato (*Nuovo Cimento* 1872, p. 136) hat den bis 200° siedenden Antheil näher untersucht. Er enthält durch rauchende Schwefelsäure eliminirbare Homologe des Aethylens, während der nicht mit Schwefelsäure verbindbare Antheil aus Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} besteht. Häufige Fractionirung, Analyse und Bestimmung der Dampfdichte führten zur annähernden Reinigung von C^7H^{16} (Siedepunkt gegen 100°) und $C^{11}H^{24}$ (Siedepunkt $180 - 185^{\circ}$). Ausserdem wurden noch folgende Portionen analysirt:

Siedepunkt: $145 - 150^{\circ}$: $81,7\frac{1}{2}\%$ C und $14,8\frac{1}{2}\%$ H.
 $160 - 165^{\circ}$: $81,5\frac{1}{2}\%$ C - $15,6\frac{1}{2}\%$ H.
 $195 - 200^{\circ}$: $82,6\frac{1}{2}\%$ C - $14,7\frac{1}{2}\%$ H.

Diesen Portionen waren noch sauerstoffhaltige Verbindungen beigemengt.

Zur Entscheidung der Frage: in wie weit im Chloral die Aldehyd-Function noch erhalten sei und mit Beziehung auf die früher von mir

dargestellten Aldehydderivate organischer Basen, habe ich im vorigen Sommer Amato veranlasst, das Verhalten des Chlorals gegen Anilin zu untersuchen.

In dem anfangs Juni erschienenen Maiheft der *Gazz. chim.* p. 376 habe ich in einer kurzen Notiz mitgetheilt, dass Chloral sich wie Aldehyd und wie Aethylidenchlorür verhalte, sofern Amato bei gedachter Reaction eine krystallinische Base $C Cl^3 \cdot CH \begin{cases} N H \cdot C^6 H^5 \\ N H \cdot C^6 H^5 \end{cases}$ erhalten habe.

Etwas später, nämlich in dem Ende Juli ausgegebenen Heft No. 12 dieser Berichte theilt auch O. Wallach mit, dass Anilin und sein Chlorhydrat auf Chloral unter Bildung einer Base einwirke. Ueber die Zusammensetzung der Base theilt er nichts mit, und seine Untersuchung war ohne Zweifel nicht so weit vorgeschritten als die von Amato. Dennoch habe ich denselben veranlasst zuerst weitere Resultate von Seiten Wallach's abzuwarten. Da bis in die letzte Zeit nichts weiter mitgetheilt wurde, so hat Amato diesen Gegenstand seit einigen Wochen wieder aufgenommen und es werden demnächst weitere Mittheilungen erfolgen*).

Ueber meine Untersuchungen über Coniin habe ich Ihnen vor Kurzem einige Notizen zu Händen dieser Berichte zugehen lassen und es sollen alsbald ausführlichere Angaben erfolgen.

Ich habe mich in letzter Zeit hauptsächlich mit der weiteren Entwicklung der Gerbsäurefrage beschäftigt. Es wurde der directe Nachweis geliefert, dass das reinste käufliche Tannin zu etwa $\frac{1}{10}$ aus Digallussäure besteht. Der Nachweis gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit der Acetylderivate der Glykose und der Digallussäure. Die Acetylgerbsäure wurde durch Magnesia zersetzt. Die so dargestellte, vollkommen zuckerfreie Gerbsäure hatte alle ihre charakteristischen Eigenschaften und zersetzte sich beim Kochen mit Säuren in Gallussäure ohne Nebenprodukt. Die Acetylgerbsäure aus natürlichem Tannin ist vollkommen identisch mit dem Acetylderivat der mittelst Arsensäure und Gallussäure dargestellten Digallussäure, jedoch verschieden von der Acetylgerbsäure aus dem mit $P O Cl^3$ dargestellten Condensationsprodukt. Diese Verschiedenheit bezieht sich nur auf die Anzahl von Acetylgruppen, welche in beide Verbindungen eingeführt werden kann; die anderen Reactionen sind vollkommen gleich. Ich bin gerade daran, diesen Gegenstand zum Abschluss zu bringen; er hat um so mehr Interesse, als er zugleich einen Beitrag zur Erkenntniss liefert, in welcher Weise bei den Reactionen von $P O Cl^3$ und von Arsensäure der Act der Condensation vor sich geht.

Es ist bekannt, in welcher Blüthe vor Alters der Landbau in

*) Vgl. hierzu die Mittheilung von Wallach S. 251.

Italien stand, und ebenso bekannt ist, wie die Bodencultur in dem Maasse in Verfall gerieth, als die grösseren Gütercomplexe in die Hände der Geistlichkeit übergingen und der Bearbeitung entzogen wurden. Es drängt sich allmählig Allen die Ueberzeugung auf, dass Italien die Hebung seiner ökonomischen Verhältnisse hauptsächlich in der Hebung des Landbaues und in der rationellen Verwerthung der hierdurch gewonnenen Produkte zu suchen habe. Die Sequestration der geistlichen Güter ist ein wichtiger Schritt zur Erreichung dieses Zieles, welchem man auch mit allen jetzt üblichen wissenschaftlichen Mitteln vorzuarbeiten sucht. Staats- und Gemeinde-Behörden wetteifern in der Errichtung von Ackerbauschulen und von agrikulturchemischen Versuchsstationen. Die verschiedenen derartigen Institute haben sich bis jetzt noch nicht zu gemeinschaftlichen Untersuchungen nach einheitlichem Plan verständigen können. Jeder arbeitet vorerst nach seiner Weise und es werden hierdurch eine Anzahl vereinzelter Resultate zu Tage gefördert, welche zunächst keine Verwerthung finden können.

Eine grosse Anzahl von Boden- und Dünger-Analysen bei Seite lassend, erwähne ich zunächst eine von E. Bechi (Florenz) ausgeführte systematische Analyse der verschiedenen Theile des Olivenbaumes (*Saggi di esperienza agraria*), eine von demselben Chemiker durchgeführte Reihe von Ammoniak- und Salpetersäure-Bestimmungen des Regenwassers, zugleich mit Angabe der Regenmengen. Eine Untersuchung von Moschini über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Olivenöl ist in den „Landwirthschaftlichen Versuchstationen“ Bd. XV. reproducirt. Interessant ist, dass das Oel nach mehrmonatlicher Isolirung nicht mehr durch salpetrige Säure in Elaidin übergeführt werden kann.

Nach A. Cossa (*Gazz. chim.* 683) findet sich Asparagin sowohl im Saft der im Dunkeln, als auch in dem der im Lichte gewachsenen Wicken. Dass bei den im Lichte gewachsenen Wicken weniger oder gar kein Asparagin gefunden worden sei (Pasteur), erkläre sich aus dem Umstand, dass diese einen stickstoffhaltigen Bestandtheil, welcher als Ferment auf das Asparagin wirkend dieses zersetze, in grösserer Menge enthalten, als die im Dunkeln gewachsenen. Man muss also nicht zu grosse Mengen Saft möglichst schnell verarbeiten.

Schliesslich erwähne ich noch zweier Mineralwasseranalysen von E. Bechi. Ein *Acqua delle piazzuole* im oberen Arnothal ist ein Eisensäuerling mit 0,146 Gr. Mangansulfat im Liter. Das Wasser von Castrocaro ist ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Jod und Brom — 0,195 gr. Mg J² und 0,117 gr. Mg Br² im Liter.