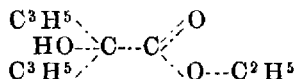


98. H. Schiff, aus Florenz, den 26. Februar 1876.

Um sehr geringe Mengen gelöster freier Phosphorsäure zu erkennen, rath F. Selmi (Gazz. chim. 1876 p. 34) eine kleine Menge der betreffenden Flüssigkeit auf einem ringförmig gebogenen Platin- draht in eine farblos brennende Wasserstoffflamme, nahe der Ausfluss- spitze, einzuschalten. Es trete sogleich die grüne Phosphorflamme auf. Erdalkalische und metallische Phosphate geben die Reaction nach Befeuchtung mit Schwefelsäure. Gegenwart von Natronsalzen verhindert die Reaction.

Die bekannte Thatsache, dass viele violette Blumenfarbstoffe, bezüglich der Exploration der Acidität oder Alkalinität von Flüssigkeiten, weit empfindlicher sind als im Allgemeinen die Lakmustinktur, wird aufs Neue von G. Pellagri (Gazz. chim.) besprochen. Kalilösung zu $\frac{1}{100000}$, welche auf die angewandte Lakmustinktur nicht mehr reagierte, ergab noch sehr deutliche Reaction mit dem Farbstoff aus Veilchen, Iris oder Verbena; auch bei $\frac{1}{120000}$ war die Reaction noch deutlich¹⁾.

Im Anschluss an frühere Arbeiten von Frankland und Dappa haben Paternò und Spica (Gazz. chim.) ein Gemisch von 1 Mol. Oxaläther und 4 Mol. Jodallyl mit granulirtem Zink erwärmt. Die alsbald eintretende heftige Reaction muss durch Abkühlung gedämpft werden. Wird das Produkt der Einwirkung nach Zusatz von Wasser destillirt, so geht mit den Dämpfen, neben Jodallyl, eine ölige, bei 207—209° kochende Flüssigkeit über, deren Analyse sehr nahe der Zusammensetzung eines Diallyloxaläthers

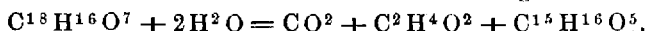


entspricht. Die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf diesen Aether führte zu einer klebrigen, zwischen 220 und 360° kochenden Flüssigkeit, aus welcher nichts bestimmt Charakterisirtes abgeschieden werden konnte.

¹⁾ Während mehrerer Jahre hatte ich Gelegenheit, mich Malvenpapiers zu bedienen und kann dessen ausserordentliche Empfindlichkeit bestätigen. Es gibt mit (ammoniakfreiem) Anilin eine sehr deutliche, alkalische Reaction. Derartige Blumen- extrakte sind aber selbst im Dunkeln nur sehr wenig haltbar und werden im zer- streuten Lichte sehr bald missfarbig. Sehr geeignet ist Malven- oder Veilchentinktur, um in Vorlesungen die Elektrolyse von Salzen zu demonstrieren, da in der U-förmigen Röhre die grüne alkalische Zone von der violetten neutralen Zone deutlicher ab- steht. — Zur Darstellung einer sehr empfindlichen, haltbaren Lakmustinktur habe ich eine im Jahre 1865 von Berthelot gegebene Vorschrift sehr empfehlenswerth befunden. Auch mit derart bereiteter Lakmustinktur gibt Anilin eine schwache Reaction, welche in diesem Falle jedoch nur im Vergleich mit einer anilinfreien Probe deutlich hervortritt. Toluidin gab mit derselben Lakmustinktur keine deut- liche Reaction.

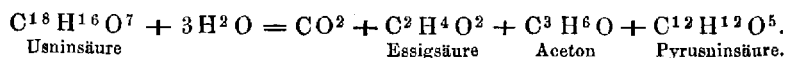
P. Palmieri hat mehrere bei den Ausgrabungen in Pompei aufgefundene Farbmaterien analysirt (Gazz. chim.). Die unorganischen gelben Stoffe bestehen aus Ockerarten, mit Gyps oder Thon gemengt. Die rothen unorganischen Materialien sind gebrannte eisenhaltige Erden. In den grünen Farbstoffen ist das färbende eine Eisen- oder Kupferverbindung, ebenfalls mit Thon gemengt. Ein hellrothes sehr haltbares Farbmateriel erwies sich als ein mit einem organischen Farbstoff gefärbter Thon; der Farbstoff selbst scheint thierischen Ursprungs zu sein. Palmieri erörtert eingehend, welchen von Plinius erwähnten Farbmaterien die untersuchten Substanzen wohl entsprechen könnten.

E. Paternò (Berichte der accad. dei lincei) hat Versuche mit Usninsäure angestellt, welche aus *Zeora sordida* durch Chloroform oder durch Aether ausgezogen war. Die Ausbeute betrug etwa 9 pCt. Als Zusammensetzung der Säure wird die Formel $C^{18}H^{16}O^7$ angenommen; der Schmelzpunkt wurde zu $195-197^0$ gefunden. — Behandlung mit concentrirten Mineralsäuren, mit Brom, Chromsäuremischung, Phosphorsäureanhydrid, Acetylchlorür, Acetanhydrid, sowie Destillation für sich oder mit Zinkpulver, ergeben keine erwähnenswerthen Resultate. — Mit dem 3 bis 4fachen Gewicht an Alkohol in geschlossener Röhre einige Stunden auf 150^0 erhitzt, geht die Usninsäure unter Kohlensäureentwicklung in Decarbusninsäure $C^{15}H^{16}O^5$ über, wahrscheinlich nach der Gleichung:



hellgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche sich an der Luft rothgelb färben, bei 175^0 schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Löslich in heissem Alkohol, wenig in Wasser und in Aether. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber eine eisenfärbende, amorphe Substanz entsteht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf 200^0 . Chloracetyl ist ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure erzeugt unter heftiger Einwirkung Oxalsäure. Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Wärme leicht reducirt und es wird dabei eine amorphe, rothgelbe Substanz gebildet.

Wird Usninsäure mit $2\frac{1}{2}$ Theilen 50proct. Kalilauge und in einer Wasserstoffatmosphäre allmählig bis zum Kochen erhitzt, die braune Lösung mit HCl übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser beim Verdunsten Pyrusninsäure $C^{12}H^{12}O^5$, wahrscheinlich gebildet nach der Gleichung:



Glänzende Schuppen, welche bei 195^0 unter theilweiser Zersetzung schmelzen; sehr löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Die alkalischen Lösungen absorbiren sehr rasch Sauerstoff und färben sich grün

und zuletzt braun. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat sehr leicht. In einem Wasserstoffstrom erhitzt, entsteht eine bei 175^0 schmelzende, krystallinische Substanz, welche keine Pyrusninsäure ist. Eine nähere Untersuchung dieser Substanz ist bereits begonnen.

Ist aus dem ätherischen Flechtenausgug der grösste Theil der Usninsäure auskrystallisirt, so enthält er noch zwei krystallinische, sublimirbare, nicht in Wasser lösliche, neutrale Stoffe, zusammen zu etwa $\frac{1}{4}$ pCt. der Flechten:

Zeorin $C^{13}H^{22}O$, in Alkohol, Aether und Chloroform wenig löslich, bei $230 - 231^0$ schmelzend.

Sordidin $C^{16}H^{18}O^7$, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei etwa 180^0 schmelzend.

Aus *Lecanora atra* wird mittelst Aethers neben Usninsäure eine in glänzenden, gelblichen Schuppen krystallisirende, in Alkohol und Aether sehr lösliche, bei ungefähr 91^0 schmelzende Substanz ausgezogen, welche als Atrasäure bezeichnet wird. Nach ihrer empirischen Zusammensetzung $C^{16}H^{18}O^5$ wäre sie mit Decarbusninsäure homolog.

Die von Salkowski (diese Ber. VIII, S. 1459) durch Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat erhaltene Verbindung glaubt Paternò mit seiner Pyrusninsäure identisch, obwohl in einigen Punkten Verschiedenheiten vorliegen. Salkowski's Beobachtungen wurden als unexact (niesattezze) bezeichnet, dabei aber, nach eigenen Beobachtungen, zugegeben, dass die Einwirkung von Kali, je nach Umständen und Temperatur, verschiedene Umsetzungsprodukte liefern könne. So wurde z. B. mit 50 procentiger Kalilauge bei Wasserbadwärme eine von Pyrusninsäure verschiedene, ihr aber in der Zusammensetzung sehr nahe stehende Verbindung erhalten, welche noch näher untersucht werden soll.

E. Bechi hat zwei weitere Hefte seiner *saggi di esperienze agrarie* veröffentlicht, welche, wie die zwei ersten Hefte (diese Ber. V, S. 292 und VI, S. 1203), agrikulturchemische, meist auf Oel- und Weinbau sich beziehende Fragen, von zum Theil nur ganz localem Interesse behandeln. Die meteorologische und chemische Regenwasserstatistik ist nun auch für das Jahr 1873 berechnet worden. Im Vergleich zur Forestalstation Vallombrosa (957^m über Meer) wurde gefunden:

	Florenz.	Vallombrosa.
Regenmenge Cub.-Meter	7645	12915
Ammoniak Gramme	9560	10592
Salpetersäure Gramme	12394	11866

für je einen Hectar Oberfläche.

Die für Vallombrosa angegebene Regenmenge von 12915 Cub.-M. bezieht sich auf einen Wiesenboden. Für die Frage nach dem Ein-

fluss der Bewaldung auf die Auswaschung des Bodens ist es von Interesse, dass auf einen Hectar eines nahe dabei gelegenen Waldbodens nur 8586 Cub.-M. Regenwasser gelangten, dass dagegen im jährlichen Durchschnitt der Wiesenboden etwa $4\frac{1}{2}$ Mal mehr Wasser abdunsten lässt als der Waldboden, so aber, dass letzterer dennoch mehr Wasser zurückhält als ersterer.

F. Selmi (Berichte der Accad. des lincei) hat, mit Rücksicht auf den Nachweis des Atropins in Vergiftungsfällen, dessen Zersetzung in Berührung mit sich zersetzenden thierischen Substanzen eingehender studirt. Die Zersetzungsprodukte sind verschieden, je nachdem sie sich in sauren oder in ammoniakalischen Massen bilden und die Zersetzung mittelst Baryt (dessen Selmi sich bei der ihm eigenthümlichen Abscheidungsmethode bedient) ist verschieden von der durch Ammoniak bewirkten. Es gelang nicht kleinere Mengen von Atropin mit seinen charakteristischen Reactionen abzusondern, noch mit jodirter Jodwasserstoffsäure oder mit Pikrinsäure krystallinische Produkte zu erhalten. Nichts desto weniger lasse sich das Atropin an dem bei dem Verdampfen an der Luft auftretenden Geruch nach Weissdornblüthen erkennen, welcher Geruch bei Sauerstoffabschluss nicht auftritt. Das intensiv bittere Aetherextract bewirkt Vergiftungserscheinungen, von Erweiterung der Pupille begleitet.

99. A. Henninger, aus Paris, 29. Februar 1876 ¹⁾.

Akademie, Sitzung vom 10. Januar.

Hr. Berthelot hat die Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure thermisch untersucht und verwerthet hierzu die Oxydation des Aldehydes in der Kälte durch saures Kaliumpermanganat, welche bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln ganz vollständig ist (siehe diese Ber. VIII, p. 1596). C_2H_4O (gelöst) + O (Gas) = $C_2H_4O_2$ (gelöst), entwickelt + 66.8 Cal.

Hr. Berthelot hat ferner die Auflösungsstönung des Aldehyds in Wasser, die Verdampfungswärme desselben Körpers bestimmt und alsdann obige Gleichung in folgende umrechnen können:

C_2H_4O (Gas) + O (Gas) = $C_2H_4O_2$ (Gas) entwickelt + 70.0 Cal.

Theoretisch kann man ausserdem noch viele Folgerungen ableiten.

C_2 (Diamant) + H_4 + O = C_2H_4O (Gas) entwickelt + 40 Cal.

C_2H_4O (Gas) + O_3 = $2CO_2$ + $2H_2O$ (Gas) entwickelt + 266 Cal.

Hr. Berthelot hat weiter die bei der Verbindung des Amylens mit HJ, HBr, HCl freiwerdende Wärme direct gemessen.

¹⁾ Durch Krankheit des Correspondenten sind diese Berichte so verspätet.