

worben, indem er seine, mit vieler Mühe und Geduld gesammelten Resultate in einem Werk¹⁾ vereinigte, welches wegen der Genauigkeit der Beobachtungen und der Treue und schönen Ausführung der Zeichnungen, sehr lobenswerther Erwähnung würdig ist.

Akademie, Sitzung vom 27. September.

Hr. G. Le Bon theilt der Akademie mit, dass es ihm gelungen ist, defibrinirtes Blut bei niedriger Temperatur einzudampfen, ohne ihm seine Löslichkeit zu entziehen.

Hr. Meusel schreibt die Gegenwart von salpetriger Säure, in Wässern, welche Nitrate enthalten, einer Reduction der letzteren durch Bacterien zu; nach seinen Beobachtungen kann die Bildung der salpetrigen Säure durch Zusatz von Phenol, Salicylsäure etc. zu dem Wasser verhindert werden.

Die HH. Champion und Pellet stellen folgende Sätze, die Stickstoffmenge der Zuckerrüben betreffend auf.

1) Bei demselben Boden und derselben Stickstoffmenge in dem Dünger, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je mehr sie Zucker enthalten.

2) Bei demselben Zuckergehalt, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je stickstoffhaltiger der Dünger war.

3) Der Ammoniakgehalt der Zuckerrübe nimmt ab, wenn der Zuckergehalt steigt.

395. H. Schiff, aus Florenz, 4. October 1875.

O. Silvestri (Gazz. chim.) hat eine metallisch aussehende und fast silberglänzende Substanz analysirt, welche öfters die frische Aetnalava in dünner Schicht bekleidet und welche Substanz bereits 1869 von Sartorius von Waltershausen beobachtet worden war. Sie enthält ein Stickstoffeisen Fe^5N^2 (gefunden 90.86 Eisen und 9.14 Stickstoff) und sie kann künstlich erzeugt werden, wenn man Lava zuerst in Salzsäuregas und dann in Ammoniak, oder auch in Salmiakdampf glüht. Das natürliche Stickstoffeisen hat die Eigenschaften der früher von verschiedenen Chemikern künstlich erhaltenen Verbindung. Das specifische Gewicht 3.147 scheint sehr niedrig und bei der geringen Menge verfügbarer Substanz ist anzunehmen, dass dasselbe wegen anhängender Lava zu niedrig gefunden wurde. Mit

¹⁾ Spectres lumineux, spectres prismatiques et en longueurs d'ondes par M. Lecoq de Boisbaudran. — Paris 1874.

Schwefel geschmolzen giebt das Stickstoffeisen seinen Stickstoff als solchen ab und es bildet sich Schwefeleisen.

M. Mercadante (Gazz. chem.) fand, dass eine 7procentige wässrige Lösung von Eieralbumin das frisch gefällte Tricalciumphosphat in dem Maasse löst, dass ein Liter bis gegen 3 Gramm Phosphat enthält. Mercadante glaubt daraus schliessen zu können, dass die Eiweisskörper auch im lebenden Organismus die Löslichkeit der Knochenerde begünstigen und zugleich erkläre es sich, dass das in der Wärme coagulirte Eiweis mit Calciumphosphat innig gemengt sei.

C. Cossa (Gazz. chim.) bestätigt die Angabe von Gorup-Besanez, dass im Wickensaft neben Asparagin auch Leucin enthalten sei. Bezüglich der $\frac{1}{2}$ Meter lang gewordenen, im Lichte gewachsenen Wicken bestätigt Cossa die Angabe von Mercadante, dass nämlich das Asparagin in Bernsteinsäure und in Aepfelsäure übergeführt sei.

Aus dem chemischen Institut in Rom ist eine Arbeit über Cubebenöl hervorgegangen. Die reichlichen dem Institute zu Gebote stehenden Mittel erlaubten A. Oglialore (Atti dell' accad. d. lincci) das Oel selbst aus Cubeben darzustellen, welche von der römischen pharmaceutischen Gesellschaft geliefert und auf ihre Aechtheit geprüft worden waren. Kilogrm. 50 Cubeben, im Dampfstrom extrahirt, gaben etwa 2 Liter rohen Oels, welches systematisch und theilweise im Vacuum fractionirt, zu den folgenden Oelen führte:

1) Eine geringe Menge eines Terebens $C^{10}H^{16}$, bei 158—163 siedend und für 100^{mm} um 35^o.5 nach links drehend.

2) Ein Sesquitereben $C^{15}H^{24}$, bei 264—265^o siedend, links drehend, (44^o.3 für 100^{mm}) und vom spec. Gewicht 0.9289 bei 0^o. Das damit erhaltene Chlorhydrat $C^{15}H^{24}$, 2 HCl krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118^o und es kann daraus durch Erhitzen mit Wasser auf 170—180^o der ursprüngliche Kohlenwasserstoff wieder unverändert abgeschieden werden.

3) Ein bei 262—263^o siedender Kohlenwasserstoff, von weit geringerem Drehungsvermögen als dasjenige des vorgehenden, wahrscheinlich ebenfalls $C^{15}H^{24}$, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure und konnte deshalb nicht ganz rein erhalten werden.

G. Pellagri hat im Laboratorium von F. Selmi in Bologna Versuche zur Darstellung von reinem, namentlich von Kaliumjodat freien Jodkalium angestellt. Wird durch die wässrige Lösung eines jodathaltigen Jodkaliums Schwefelwasserstoff geleitet, so wird das Jodat unter Abscheidung von Schwefel zu Jodür reducirt; zugleich wird etwas Schwefelsäure gebildet und etwas freies Jod abgeschieden, welches letztere schliesslich durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff übergeführt wird. Ueberschüssiges H^2S wird nun durch zugefügte Jodlösung zersetzt und der freie HJ durch Kaliumcarbonat gesättigt. Ein derart erhaltenes Jodkalium kann 1—2pCt. Sulfat ent-

halten; letzteres kann, wenn nöthig, durch Jodbarium zersetzt werden. Eine einfachere und interessantere Reinigungsmethode beruht auf der Thatsache, dass Kaliumjodat in verdünnter Lösung bereits durch Schütteln mit Eisenfeile oder Zinkpulver (nicht durch Kupfer oder Zinn) reducirt wird, während sich die Metalle direct oxydiren. Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme bewirkt vollständige Reduction, ohne dass Eisen gelöst oder Jod in den Niederschlag übergeführt würde. Ist die Lösung zu concentrirt und hat sich eine grössere Menge von Eisenoxyd abgeschieden, so kann letzteres oxydierend auf das Jodkalium wirkdn. In diesem Falle ist eine vollständige Reduction des Jodats nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit mehrmals abfiltrirt und mit frischer Eisenfeile behandelt wird. Diese oxydirende Wirkung des Eisenoxyds wurde auch direct mit reinem Jodkalium nachgewiesen. Stärker oxydierend und schon in der Kälte wirken die Superoxyde von Mangan und von Blei. Es kann aber auch eine concentrirtere Jodatlösung schon in der Kälte vollständig reducirt werden, wenn man nebst einer Eisenplatte zugleich eine Kupferplatte einführt und beide ausserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht zu einem galvanischen Element verbindet. Es wird in diesem Falle nur das Eisen oxydirt und wegen der geringeren Oberfläche ist die Reduction erst nach einigen Tagen vollendet. Gegen das Ende der Reaction bildet sich grünes Oxyduloxyd, wie es das Eisenkupferelement auch in reiner Jodkaliumlösung entstehen lässt. Wird in solchem Falle etwas Jodatlösung zugefügt, so wird das Oxyduloxyd sofort zu rothem Oxyd oxydirt. Auch nach diesem Verfahren, welches im Grossen anwendbar ist, tritt weder Jodverlust noch Verunreinigung durch Eisen oder Kupfer ein. — Zinkpulver wirkt anfangs energischer als Eisenfeile, aber es wird durch Zink allein keine vollständige Reduction erzielt; wohl aber ist diese vollständig wenn man eine Zinkkupferkette anwendet. — Die Eisenkupferkette reducirt auch Kaliumbromat vollständig zu Bromür und hier zeigt ebenfalls die Bildung von Oxyduloxyd die letzte Periode der Reaction an. — Kaliumchlorat in wässriger Lösung wird in gleicher Weise durch Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme rasch zu Chlorür reducirt und Pellagri glaubt, dass dieses Verhalten in der Analyse Anwendung finden könne. Merkwürdig ist, dass die Eisenkupfer- oder Zinkkupferkette auf Chlorat nur äusserst langsam und unvollständig wirkt.

Wird Jod in einer Suspension von Eisenfeile in Kalilauge aufgelöst, so wird die Bildung von Jodat nicht verhindert. Dies erklärt sich aus der oxydirenden Wirkung des Eisenoxyds auf Jodkalium. — Mit Kohlenpulver geschmolzenes, käufliches Jodkalium erwies sich stets jodhaltig. — Bariumjodat ist namentlich in Gegenwart von Bariumjodür nicht derart unlöslich, dass sich hierauf eine Trennung beider gründen liesse. — Ein Schwefelkalium enthaltendes Jodkalium

ist als Reagens auf Ozon, salpetrige Säure und dergl. nicht anwendbar, aber die Lösung wird es nach einiger Zeit, wenn nämlich das Sulfür sich zu Sulfat oxydiren konnte.

Der diesjährige italienische Gelehrtencongress hat Anfangs September in Palermo getagt. Nach den aufregenden Parlamentsdebatten, deren Gegenstand vor Kurzem Sicilien gewesen war, bei den Blößen, die dabei zu Tage traten und bei dem Mangel an Muth denselben energisch entgegen zu treten, bot der Congress eine willkommene Gelegenheit, wenigstens den hervorgebrachten üblen Eindruck etwas zu verwischen. Der mit grossem Pomp ins Werk gesetzte Congress, mit welchem gleichzeitig eine Kunst- und Agriculturausstellung statt hatte, war mehr eine politische Demonstration und die politisch-socialen und die sogenannten moralischen Wissenschaften waren deshalb auch weit reichlicher vertreten, als die naturwissenschaftlichen; namentlich die chemisch-mineralogische Sektion zählte nur wenige Theilnehmer. Nach einer Mittheilung, welche ich dem Schriftführer, Herrn G. Bellucci, verdanke, sind Vorträge über die nachfolgenden Gegenstände gehalten worden.

Cannizzaro. Ueber Derivate der Santonsäure.

Paternò. Usminsäure, ihre vermeintlichen Isomere und ein Pyroderivat der ersteren.

Paternò und Spica. Dibenzylderivate des Harnstoffs und des Sulfoharnstoffs.

Paternò und Fileti. Ueber Nitrocuminsäure und zwei isomere Amidocuminsäuren. — Ueber Bereitung des Benzylphenols.

Spica. Paratoluylamid. — Einwirkung von Chlorcyan auf Cuminalkohol.

Fileti. Ein Zersetzungsprodukt des Acetylcyanürs.

Mercadante. Ueber vermeintliche Umwandlung von Cellulose in Gummi in den Pflanzen.

Bellucci. Ueber die vermeintliche Bildung von Wasserstoff-superoxyd in den Pflanzen.

F. Selmi. Ueber die Identität einer in Gehirn und Leber enthaltenen alkaloidartigen Substanz mit einer von ihm in den noch unreifen Köpfen der Klatschrose aufgefundenen.

Campisi. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chloral.

Christomanos in Athen. Ueber Darstellung von Diphenyl und Diacetyl mittelst Elektrolyse der Chlorüre und mit Anwendung von Natrium als Kathode. — Ueber Benutzung von Natriumamalgam statt des Zinks im Marsh'schen Apparat. — Bereitung und Eigenschaften von JCl^3 .

Verschiedene mineralogische und metallurgische Notizen wurden vorgelegt von Christomanos, Silvestri, Cossa und Campisi.

Ich muss mich für heute mit der blossen Angabe der besprochenen Gegenstände begnügen und erlaube mir auf den Inhalt der einzelnen Mittheilungen zurückzukommen, sobald ausführliche Veröffentlichungen über dieselben vorliegen.

Bezüglich der von Cayley behandelten Frage nach der für die einzelnen Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n+2}$ möglichen Anzahl von Isomerien (Berichte VIII, p. 1056), liegen mir bereits seit einigen Jahren die Materialien zu einer ähnlichen Arbeit vor. Diese Materialien reichen insofern über das von dem berühmten Mathematiker behandelte Thema hinaus, als dieselben auch die Kohlenwasserstoffe $C^n H^n$, die Alkoholradikale $C^n H^{2n+1}$ und die aromatischen Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n-6}$ berücksichtigen. Für die Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n}$, ohne freie Affinitäten, habe ich, wenn meine Methode nicht einen fundamentalen Irrthum enthält, beispielsweise die folgende Anzahl von möglichen Isomerien berechnet:

$C^5 H^{10}$	$C^6 H^{12}$	$C^7 H^{14}$	$C^8 H^{16}$	$C^9 H^{18}$	$C^{10} H^{20}$
10	25	56	139	338	852.

Unter derselben Voraussetzung berechnen sich 211 Nonylbenzole $C^6 H^5 \cdot C^9 H^{19}$ und für die Isomeren desselben mit zwei und mit drei Alkoholradikalen ergeben sich mir folgende Zahlen:

$C^6 H^4 \begin{cases} C^8 H^{17} \\ CH^3 \end{cases}$	$C^6 H^4 \begin{cases} C^7 H^{15} \\ C^2 H^5 \end{cases}$	$C^6 H^4 \begin{cases} C^6 H^{13} \\ C^3 H^7 \end{cases}$	$C^6 H^4 \begin{cases} C^5 H^{11} \\ C^4 H^9 \end{cases}$
267	117	102	96
$C^6 H^3 \begin{cases} C^7 H^{15} \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$	$C^6 H^3 \begin{cases} C^6 H^{13} \\ C^2 H^5 \\ CH^3 \end{cases}$	$C^6 H^3 \begin{cases} C^5 H^{11} \\ C^3 H^7 \\ CH^3 \end{cases}$	$C^6 H^3 \begin{cases} C^5 H^{11} \\ C^2 H^5 \\ C^2 H^5 \end{cases}$
234	170	160	48
$C^6 H^3 \begin{cases} C^4 H^9 \\ C^4 H^9 \\ CH^3 \end{cases}$	$C^6 H^3 \begin{cases} C^4 H^9 \\ C^3 H^7 \\ C^2 H^5 \end{cases}$	$C^6 H^3 \begin{cases} C^3 H^7 \\ C^3 H^7 \\ C^3 H^7 \end{cases}$	
84	80	18	

im Ganzen 1587 Isomere,

ohne die zahlreichen anderen mit vier und mehr Alkoholradikalen. Man kann dieses der Zukunftschemie angehörige neue Kapitel der Stöchiometrie als „chemische Statistik“ bezeichnen. Der für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe benutzten, relativ einfachen Methode, habe ich eine Form gegeben, welche sich den Postulaten und Zwecken des Chemikers etwas mehr anpasst, als dies mit der Form der von Cayley für die gesättigten Kohlenwasserstoffe angewandten Methode der Fall ist. Bei einiger Uebung gelangt man auch ziemlich rasch zum Ziele. So wurden z. B. die 852 Decylene im vorigen Jahre während eines Spaziergangs in etwa einer halben Stunde, in 40 Klassen geordnet, niedergeschrieben. Im Augenblicke ist es mir aber kaum

möglich, mich so vollständig in jenen Gedankengang zu versetzen, und ich muss mir die Mittheilung der Methode auf eine spätere Zeit versparen, ohne dass ich damit die Mittheilung weiterer ähnlicher Untersuchungen Cayley's auch nur im Geringsten verzögern möchte. Wir Chemiker dürfen es im Gegentheile mit Dank anerkennen, dass ein so ausgezeichnete Mathematiker sich unserer Wissenschaft angenommen hat und wir hoffen, dass er auf dem eingeschlagenen Wege fortfahren und auch künftighin seine Thätigkeit der Behandlung chemischer Fragen zuwenden möge.

396. A. Henninger, aus Paris, 26. October 1875.

Akademie, Sitzung vom 4. October.

Hr. Maumené sucht darzuthun, dass frisch gekochte und erkaltete Schwefelsäure und Schwefelsäure, welche seit einigen Wochen erkaltet ist, eine etwas verschiedene Molekularstruktur besitzen; diese Differenz zeigt sich zum Beispiel beim Mischen der Säure mit Olivenöl oder mit Wasser. Versetzt man 50 CC. Olivenöl mit 10 CC. frisch gekochter Schwefelsäure, so beobachtet man eine Temperaturerhöhung von 42 bis 44°, während alte Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von nur 34°.5 hervorbringt. Beim Vermischen von 50 CC. Wasser mit 10 CC. Schwefelsäure steigt die Temperatur bei der frisch gekochten um 36° und bei der alten um 33°. Hr. Maumené setzt diese Versuche fort.

Hr. Ch. Violette bestätigt durch neue Versuche, dass das Abblatten der Zuckerrübe nicht nur den Ertrag an Rüben, sondern auch den Zuckergehalt derselben vermindert, und andererseits den Gehalt des Saftes an Mineralstoffen und fremden organischen Substanzen erhöht.

Akademie, Sitzung vom 11. October.

Hr. Audouynaud hat den Ammoniakgehalt des Wassers des mittelländischen Meeres bestimmt; der Gehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen und hängt von meteorologischen Umständen ab; er nimmt ferner mit dem Zeitraum zu, der zwischen der Probenahme und der Analyse verflossen ist. Freies Ammoniak enthält das frische Meerwasser nicht; dasselbe zeigt sich erst nach einigem Verweilen des Wassers in den Gefässen.

Hr. Durin hat den Einfluss studirt, welche gewisse krystallisirbare und zerfliessliche Salze und der Traubenzucker auf die Krystallisationsfähigkeit des Rohrzuckers ausüben. Die krystallisirbaren Salze (Na Cl, K Cl, KNO₃, K₂SO₄) vermindern dieselbe nicht, dagegen bildet Zucker mit Ca Cl₂, K₂ClO₃ und anderen zerfliesslichen Salzen