

Anilin und Paratoluidin sind weit schwächere Basen, als Ammoniak. Anilin entwickelt bei der Verbindung mit Salzsäure (alles gelöst) 7.44 Cal. Der Eintritt von Chlor in das Anilinmolekül drückt die Quantität der bei der Verbindung mit Salzsäure freiwerdenden Wärme herab. Paranitroanilin entwickelt beim Verbinden mit Chlorwasserstoff beträchtlich weniger Wärme, als die Chloraniline (alles gelöst). Bei der Einwirkung der Monochlor- und Trichloressigsäure auf Na_2O (alles gelöst) wird mehr Wärme frei, als es bei der Essigsäure der Fall ist und von diesen beiden entwickelt die Monochloressigsäure etwas mehr, als die Trichloressigsäure. Amidoessigsäure verbindet sich mit Na_2O (2.9 Cal.) und Salzsäure (0.98 Cal.) unter unbeträchtlicher Wärmeentwicklung. Dasselbe Verhalten zeigt Alanin. Nitrobenzoësäure entwickelt mehr Wärme als Benzoësäure nur dann, wenn die reagirenden Verbindungen von Wasser getrennt betrachtet werden; in gelöstem Zustande ist der Einfluss der Nitrogruppe wenig merklich. Aehnliches wird auch bei der Trichloressigsäure wahrgenommen, obwohl dieselbe auch in gelöstem Zustande mehr Wärme, als Essigsäure entbindet, wird der Unterschied beträchtlich grösser, wenn die Substanzen von Wasser getrennt behandelt werden. Die Einführung der Gruppe NH_2 in das Molekül der Benzoësäure drückt die beim Verbinden mit Na_2O freiwerdende Wärmemenge beträchtlich herab, aber nicht in dem Maasse, als in der fetten Reihe (von 13,5 Cal. bis auf 9,6 Cal.). Beim Zusammentreffen mit Chlorwasserstoff entwickelt die Amidobenzoësäure (alles gelöst) 2.75 Cal. Der Eintritt der Nitrogruppe in das Phenolmolekül vergrössert die bei der Einwirkung auf Na_2O freiwerdende Wärmemenge proportional der Anzahl der ausgeführten Substitutionen. In dieser Hinsicht übt die Einführung von NO_2 denselben Effect aus wie die von 2 Atomen Chlor (alles gelöst). In ähnlicher Weise verhält sich die Nitrogruppe auch in dem Anilin und seinen Homologen. Endlich hat Hr. Luginin beobachtet, dass die Wärmemengen, welche bei der Einwirkung der drei isomeren Nitrophenole auf Na_2O entwickelt werden, einander zwar sehr nahe stehen, aber nicht gleich sind. Dasselbe Verhalten zeigen die drei isomeren Monochloraniline.

184. G. Wagner, aus St. Petersburg, 1./13. April.

Sitzung der russischen phisico-chemischen Gesellschaft
am 1./13. Februar 1879.

Hr. Schalfeff berichtet „über Melissinsäure“. Der Autor hat sich überzeugt, dass weder Melissin, noch Melissinsäure einheitliche, chemische Verbindungen sind. Die Krystallisationsversuche des Me-

lissins aus Aether haben dargethan, dass die fragliche Substanz in mehrere andere, deren Schmelzpunkte von $83-84^{\circ}$ bis $87-88^{\circ}$ schwanken, zerfällt. Die auf gleiche Weise behandelte Melissinsäure lieferte eine Reihe von Verbindungen, die von 85° bis 91° schmolzen. Dabei hat es sich herausgestellt, dass einige Verbindungen, wie aus den Krystallformen und Schmelzpunkten geschlossen werden kann, die Melissinsäure mit der Cerotinsäure gemein hat. Die bisher erlangten Resultate haben den Autor von der chemischen Individualität der einzelnen, von ihm abgeschiedenen Bestandtheile der Melissinsäure nicht überzeugen können und deshalb hat er auch noch nicht versucht ihre Zusammensetzungen zu ermitteln. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. A. Potilitzin giebt eine Fortsetzung seiner Untersuchung der „Einwirkung des Chlors auf einige wasserfreie Metallbromide“. Wie bereits mitgetheilt wurde, wirkt Chlor auf Natriumbromid, Kaliumbromid und Silberbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur (20°) ein; die Substitution geht jedoch nicht bis zum Ende, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze. So wurden z. B. nach 36 Stunden in Natriumbromid durch überschüssiges Chlor in zugeschmolzener Röhre bei 20° 5.48 pCt. Brom substituirt und nach 120 Stunden, wobei Chlor in äquivalenter Menge genommen war 4.99 pCt.; im Mittel also 5.24 pCt. Aus Kaliumbromid wurden durch überschüssiges Chlor nach 40 Stunden 8.60 pCt., nach 48 Stunden 9.58 pCt., nach 34 Tagen 10.42 pCt. und durch eine äquivalente Menge Chlor nach 144 Stunden 8.07 pCt., im Mittel also 8.75 pCt. Brom verdrängt. In Silberbromid wurden durch überschüssiges Chlor in etwa 24 Stunden 75.37 pCt. Brom substituirt. Auf wasserfreies Bariumbromid wirkt Chlor nur gegen 100° ein; nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wurden bei dieser Temperatur 6.45 pCt. Brom verdrängt.

Alsdan hat Hr. Potilitzin noch „die Einwirkung des Selens auf Metallsulfide“ studirt. In Anbetracht der Gesetzmässigkeit, welche der Autor bei dem Studium der Einwirkung des Broms auf Metallchloride bei hoher Temperatur beobachtet hat (diese Ber. IX, 1025), erschien es interessant, die Substitutionserscheinungen bei den zweiatomigen Elementen kennen zu lernen. In dieser Absicht wurden mehrere Versuche bezüglich der Einwirkung des Selens auf Metallsulfide angestellt. Die Neigung vieler Metalle jedoch Polysulfide und Polysenide zu bilden und die Schwierigkeiten, welche das Arbeiten bei einer so hohen Temperatur bot, die erforderlich ist um das Selen in zugeschmolzenen Röhren im dampfförmigen Zustande zu erhalten, erlaubten nicht die Versuche weiter zu führen. Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von Selen auf Cu_2S , Ag_2S und PbS bei circa $600-700^{\circ}$ wurden folgende Resultate erhalten. Aus Ag_2S wurden 66.21 pCt., 68.80 und 68.66 pCt., aus Cu_2S 48.01 pCt., aus

PbS 65.72 und 55.51 pCt. Schwefel verdrängt. Der Einfluss der Atomgewichtsgrösse giebt sich übrigens auch in diesen wenigen Experimenten kund.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff theilen „über die Oxydation des Bromnaphthalins“ mit. Als Hauptprodukt tritt Phtalsäure auf. Ausserdem entsteht noch eine bromhaltige, harzartige Substanz und eine bromhaltige Säure (Bromphtalsäure?).

Hr. N. Sokoloff verliert eine Abhandlung, welche die „Darstellungsweise und Explosionsbedingungen des Nitromannits“ bespricht. Als die beste Darstellungsweise des Nitromannits, welche das Verarbeiten grosser Quantitäten Mannit (400 g) auf einmal gestattet und fast theoretische Ausbeute liefert, empfiehlt der Autor die folgende Variation der von Stenhouse zur Herstellung des Nitroerythrits benutzten. Zu 1 Gewichtstheil in einem Porzellanmörser zerriebenen Nitromannits werden nach und nach 5 Gewichtstheile abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) gegeben. Alsdann ist die erhaltene Lösung in ein gut mit Schnee abgekühltes Gefäss zu giessen und sind zu derselben unter Umrühren 10 Gewichtstheile käuflicher Schwefelsäure hinzuzufügen. Kühlt man das Gefäss während der Operation nicht sorgfältig genug ab, so wird ein Theil des Produkts unter Entweichen von Stickoxyd oxydirt. Sofort nach dem Hinzusetzen der Schwefelsäure beginnt eine weisse, käsige Masse sich abzuschneiden, bis endlich die Lösung erstarrt. Der erhaltene Brei wird auf einen mit Asbest versehenen Trichter geworfen und vermittelst der Luftpumpe filtrirt. Den Rückstand zerreibt man in einem Porzellanmörser mit immer neuen Mengen Wasser bis zur schwach sauren Reaction. Um den Nitromannit von den letzten Spuren Säure zu befreien ist ein Waschen mit heisser Sodalösung erforderlich. Das auf diese Weise hergestellte und getrocknete Präparat erleidet beim Aufbewahren eine Zersetzung, es beginnt nach einiger Zeit sauer zu reagiren. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird Nitromannit vollkommen rein in langen, weissen Nadeln erhalten. Er schmilzt bei $112-113^{\circ}$, zersetzt sich darüber hinauf erhitzt und erstarrt bei 93° . Das spec. Gewicht der krystallisirten Verbindung ist bei $0^{\circ} = 1.604$, der geschmolzenen (nach drei verschiedenen Bestimmungen) bei derselben Temperatur = 1.446; 1.503 und 1.537 gefunden worden. Diese Verschiedenheit hängt nach der Angabe des Autors von den Abkühlungsbedingungen der geschmolzenen Verbindung ab. In reinem Zustande lässt sich der Nitromannit unverändert aufbewahren. Beim Zusammentreffen mit einem glühenden Drahte oder mit der Gasflamme fudet nur ein Schmelzen, aber keine Verbrennung statt. Wird die Verbindung auf glühende Kohlen geworfen, so erfolgt, nachdem die Masse geschmolzen, eine Verpuffung. Der Nitromannit lässt sich gut pressen und in einem Porzellanmörser ohne Gefahr zerreiben.

In gepresstem Zustande lässt er sich schneiden und sägen. Von einem Hammerschlage getroffen, explodirt die Verbindung viel stärker als Knallquecksilber. Die Explosion des Nitromannits erfolgt auch, wie bereits in einer früheren Correspondenz erwähnt worden ist, unter dem Einflusse verschiedener, explodirbarer Stoffe, wie Knallquecksilber und dergleichen. Gepresster Nitromannit detonirt in Metallkapseln unter dem Einflusse der Explosion des Knallquecksilbers und dergleichen Stoffe nur dann, wenn eine gewisse Quantität pulverförmigen Nitromannits zugegen ist. Frei liegender, in Kapseln nicht eingeschlossener Nitromannit detonirt nur unter dem Einflusse des explodirenden Diazobenzolnitrats. Aus diesen Experimenten zieht Hr. Sokoloff den Schluss, dass die Explosion des Nitromannits durch einen bestimmten Ton hervorgerufen wird.

185. E. Baumann: Bericht über physiologische Chemie.
(Zeitschrift für physiologische Chemie von F. Hoppe-Seyler.)

E. Tauber. Beiträge zur Kenntniss über das Verhalten des Phenols im thierischen Organismus. Bd. 2, S. 366. Verfasser bestimmte die Mengen von Phenol, welche nach dessen Eingabe aus dem Harn von Hunden, durch Destillation desselben mit Salzsäure, wieder gewonnen werden können. Nach täglichen Dosen von 0.24 g Phenol wurden 53.8 pCt. desselben auf diese Weise nicht wiedergefunden. Nach Eingabe von 0.12 g Phenol verschwanden 68.7 pCt., nach Dosen von 0.48 g pro die wurden 45.1 pCt. der eingegebenen Menge aus dem Harn nicht wieder erhalten. Nach 0.06 g Phenol gingen nur Spuren desselben (als Aetherschwefelsäure) in den Harn über.

Ein Uebergang des verschwundenen Phenols in Oxalsäure liess sich nicht constatiren und Verfasser schliesst, dass dasselbe zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden sei.

A. Takác. Beitrag zur Lehre von der Oxydation im Organismus. Bd. 2, S. 372. Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob die Umwandlungsprocesse in den Geweben auch dann fortdauern, wenn aller Sauerstoff aus dem Blute entfernt ist. Durch anderweitige Beobachtungen ist festgestellt, dass die Oxydation in den thierischen Organen eine Zeit lang nach dem Tode fortdauert. Damit steht in Einklang das Ergebniss einer ersten Versuchsreihe, in welcher Bestimmungen ausgeführt werden von Glykogen, Zucker, Milchsäure und Fettsäuren in den Muskeln der Hinterläufe eines Kaninchens. Der eine Hinterlauf wurde unmittelbar nach Unterbindung der Art. crur. amputirt und untersucht; er zeigte einen grösseren Ge-