

Kohlensäure; die Gegenwart von freiem Sauerstoff ist für diese Kohlensäureentwicklung nicht von Belang.

Bimmermann. Ueber die Umwandlung der Stärke im thierischen Organismus, Bd. 20, S. 201. Verfasser bestätigt die Angaben von Musculus und v. Mering (diese Berichte XII, 700) über die Umwandlung der Stärke durch thierische Fermente. Der Harn von Kaninchen, welchen Maltose ins Blut injicirt wurde, enthält nach seinem Drehungs- und Reductionsvermögen Maltose neben Traubenzucker. Wird lösliche Stärke in das Blut eingeführt, so erscheinen im Harn Traubenzucker und Dextrin, vielleicht auch Maltose. Die verschiedenen Dextrine und die lösliche Stärke zeigen im lebenden Blute ein analoges Verhalten wie in Berührung mit diastatischen Fermenten.

Alfred Will, vorläufige Mittheilung über Fettresorption, Bd. 20, S. 255—262. Werden Frösche, welche längere Zeit gehungert hatten, mit einem Gemenge von Palmitinsäure und Glycerin gefüttert, so enthält das Darmepithel nach ca. 24 Stunden reichlich Fetttröpfchen. Ein gleiches Resultat ergab die mikroskopische Untersuchung des Darmepithels von Fröschen, welchen (16—24 Stunden zuvor) eine concentrirte Lösung reiner Palmitinseife und Glycerin in den Magen gebracht worden war. Auch das Epithel frisch ausgeschnittener Froschdärme zeigte Fettinfiltration, wenn dieselben einige Zeit lang mit reinem palmitinsaurem Alkali und Glycerin in Berührung gebracht wurden. Wurden sorgfältig gereinigte Därme mit Olivenöl angefüllt, so konnte dagegen keine Fettaufnahme von Seiten der Epithelien nachgewiesen werden. Verfasser schliesst daher, dass die Fette nicht in Form von einer Emulsion als Fettkügelchen aufgenommen werden, sondern dass dieselben immer im Darm zuerst in Fettseifen und Glycerin verwandelt werden, die in das Epithelprotoplasma eindringen, um daselbst auf's neue Fett zu erzeugen.

544. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 28. Octbr./9. Novbr. 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 4./16. October 1879.

Hr. N. Menshutkin bespricht „den Einfluss der Isomerie unter den einbasischen, gesättigten Säuren auf die Esterbildung.“ Was die Anfangsgeschwindigkeiten — die absolute und die relative — anlangt, so haben die mit Isobutyl- und Aethylalkohol ausgeführten Experimente, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu sehen ist, ergeben, dass die grössten Anfangsgeschwindigkeiten den primären Säuren und die kleinsten den tertiären eigen sind, während die Anfangsgeschwindigkeiten der secundären Säuren in der Mitte stehen.

Anfangsgeschwindigkeiten der Isobutylesterbildung bei 155°.

Primäre Säuren	Anfangsgeschwind.		Secundäre Säuren		Tertiäre Säuren	
	Absolute	Relative	Absolute	Relative	Absolute	Relative
CH_3O_2	Ameisensäure	61.69	96.04	—	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure	44.36	65.38	—	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Propionsäure	41.18	59.94	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Buttersäure	33.25	47.82	Isobuttersäure	29.03	41.76
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	—	—	Methyläthyllessigsäure	21.50	29.16
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Normale Capronsäure	33.08	47.38	—	—	—
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	Normale Octylsäure	30.86	43.26	—	—	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	—	—	—	—	—	—
					Trimethyllessigsäure . .	8.28
					Dimethyläthyllessigsäure	3.45
					Tertiäre Heptylsäure ¹⁾	0.42
					Tertiäre Decenylsäure ¹⁾	0.49

Anfangsgeschwindigkeiten der Aethylesterbildung bei 155°.

Primäre Säuren	Anfangsgeschwind.		Secundäre Säuren		Tertiäre Säuren	
	Absolute	Relative	Absolute	Relative	Absolute	Relative
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure	46.95	70.52	—	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Normale Buttersäure	36.00	52.34	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	— Capronsäure	34.62	48.16	—	—	—
					Dimethyläthyllessigsäure	5.43
						7.35

¹⁾ Diese beiden Säuren sind von Hrn. Pawlow bei der Oxydation des Diamylens erhalten worden. Ihre Structur ist mit Bestimmtheit noch nicht aufgeklärt.

Die Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten giebt sich nicht nur in der ersten Stunde, sondern während des ganzen Laufes der Reaction kund. Die secundären und namentlich die tertiären Säuren fordern nämlich zur Erreichung der Grenze bei weitem mehr Zeit, als die primären. So wird z. B. die Reaction zwischen der primären Capronsäure und Isobutylalkohol schon zwischen 72 und 120 Stunden erschöpft, während die Grenze der Aetherification der tertiären Capronsäure erst in der 336sten Stunde erreicht wird. Ausser der Isomerie übt auf die Anfangsgeschwindigkeiten auch das Molekulargewicht der Säuren Einfluss aus und zwar in der Weise, dass mit steigendem Molekulargewicht die absolute und relative Anfangsgeschwindigkeiten abnehmen. Uebrigens wird diese Abnahme, die im Anfange recht gross ist, nach und nach immer kleiner und verschwindet zuletzt fast gänzlich.

Aus den Zusammenstellungen auf S. 2171 geht hervor, dass die Grenzwerte der secundären und tertiären Säuren grösser sind als diejenigen der primären; nur die Grenzen der beiden Buttersäuren zeigen keine Verschiedenheit. Hr. Menshutkin hebt übrigens hervor, dass es sehr schwer die Grenzen der secundären und tertiären Säuren genau zu bestimmen und möglich sei, dass die angeführten Zahlen nicht absolut richtig sind. Was die Abhängigkeit der Grenze von dem Molekulargewicht anbelangt, so wird dieselbe mit dem Molekulargewicht grösser. Diese, bei den ersten Gliedern beträchtliche Zunahme wird aber nach und nach immer kleiner. Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, dass die Verschiedenheit in den Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Aetherification je zweier Säuren fast dieselbe ist, wenn man Isobutyl- oder Aethylalkohol zur Reaction verwendet. Dieser Umstand weist darauf hin, dass vielleicht auch beim Arbeiten mit anderen Alkoholen dieselben Differenzen erhalten werden. So ist z. B. die absolute Anfangsgeschwindigkeit des isobutylelessigsauren Systems um 11.11 grösser als diejenige des isobutylbuttersauren und die Geschwindigkeit der Aetherification in der ersten Stunde des äthylelessigsauren Systems um 10.95 grösser, als diejenige des äthylbuttersauren. Dasselbe gilt auch, wie die Tabellen zeigen, von den Grenzwertverschiedenheiten. —

Hr. A. Potilitzin theilt über „Einwirkung des trockenen Wasserstoffs auf wasserfreie Haloidsalze“ mit. Chlorblei, Bromblei und die entsprechenden Cadmiumsalze sind beim Erwärmen im Wasserstoffstrom leicht reducierbar. Die Verdrängung der Metalle beginnt schon unter der Schmelztemperatur der Salze; ist aber das Salz geschmolzen, so geht die Verdrängung so energisch vor sich, dass an der Luft rauchende und für das Auge leicht wahrnehmbare Haloidwasserstoffströme entbunden werden. Mit besonderer Energie wird Cadmium aus dem Bromid verdrängt, wenn man das Erhitzen in einer Kugelhöhle oder

Die Grenzen der Aetherification des Isobutylalkohols und der einbasischen, gesättigten Säuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Primäre Säuren	Secundäre Säuren	Tertiäre Säuren
CH_3O_2 Ameisensäure = 64.23 ¹⁾	—	—
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure = 67.38	—	—
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ Propionsäure = 68.70	—	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Buttersäure = 69.52	Isobuttersäure = 69.51	—
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ — — — — —	Methyläthyllessigsäure = 73.73	Trimethyllessigsäure = 72.65
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ Capronsäure (normal) . . = 69.81	—	Dimethyläthyllessigsäure = 74.15
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ Octylsäure (normal) . . = 70.87	—	—

Die Grenzen der Aetherification des Aethylalkohols und der genannten Säuren sind die folgenden:

Primäre Säuren	Tertiäre Säuren
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Essigsäure = 66.57	—
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ Buttersäure = 68.77	—
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ Capronsäure (normal) . . = 69.80	Dimethyläthyllessigsäure = 73.88

¹⁾ Die Grenze der Ameisensäureisobutylesterbildung wurde beim Erhitzen auf 100° und nicht auf 155°, wie bei den übrigen Säuren, ermittelt, da bei der zuletzt erwähnten Temperatur die Säure sich zersetzt.

in einem Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrome ausführt. Wegen der Leichtigkeit, mit der dieser Versuch sich ausführen lässt, kann derselbe in Vorlesungen zur Demonstration der Substituierbarkeit der Metalle durch Wasserstoff verwendet werden. Cadmium setzt sich dabei an den Röhrenwänden in der Form eines glänzenden, metallischen Ringes ab. Diese wie die früher beschriebenen die gegenseitige Einwirkung der Haloide und des Sauerstoffs auf Chlorverbindungen der Metalle betreffenden Experimente sind von dem Standpunkte der Theorie „der prädisponirenden Verwandtschaft, deren Arbeit durch die Menge der Wärme, welche entbunden wird, gemessen wird“ nicht zulässig. Das beste Kriterium dieser Theorie nämlich, wie dies auch Berthelot anerkennt, sind die Reactionen, welche in Abwesenheit von Wasser und zwischen Substanzen, die in gleichen Aggregatzuständen sich befinden, vor sich gehen und gerade solche Reactionen sprechen gegen dieselbe. Ausser den früher beschriebenen Versuchen der Einwirkung des Sauerstoffs auf Haloidsalze hat der Autor noch einen neuen ausgeführt. Derselbe zeigt, dass Chlor ziemlich leicht durch Sauerstoff aus Chlorlithium bei der Temperatur, bei welcher das Salz zu schmelzen beginnt, sich verdrängen lässt.

Hr. Th. Wilm hat gefunden, dass bei der Bestimmung von Chrom in der Form von Chromoxyd mittelst Ausfällens durch Ammoniak aus der reducirten Kaliumbichromatlösung oder des Chromalauns, stets Zahlen erhalten werden, welche grösser als die theoretischen sind. Dies soll von einer beim Ausglühen des Chromoxyds an der Luft im Tiegel statthabenden Oxydation herrühren. Beim Auswaschen des geglühten Chromoxyds mit heissem Wasser erhält man ein deutlich gelbes Filtrat, welches mit Bleiacetat und Essigsäure einen beträchtlichen Niederschlag giebt. Das Studium dieser Erscheinung wird fortgesetzt.

Hr. W. Alexejeff berichtet „über die molekulare Spannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten“. Er hat gefunden, dass die molekulare Spannung von Phenol und Wasser, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt und welche bei 84° in jedem Verhältniss mischbar sind, mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und bei 84° vollständig verschwindet. Diese Beobachtung steht im Einklange mit Quincke's Schlussfolgerungen (Pogg. Ann. 139, 1) und widerspricht Dupré's Voraussetzung, nach welcher die Löslichkeit der Flüssigkeit desto grösser sein muss, je grösser die molekulare Spannung an der Grenze ist.

Eine andere Mittheilung desselben Autors bespricht die Wärmeerscheinungen, welche das Auflösen der gesättigten Alkohole in Wasser und von Wasser in diesen Alkoholen begleiten. Werden Isobutyl- oder Gährungsamylalkohol in Wasser gelöst, so wird Wärme frei; beim Auflösen von Wasser in diesen Alkoholen wird hingegen

Wärme gebunden. Setzt man zu Propylalkohol (50 ccm) nach und nach Wasser (5 ccm auf einmal) hinzu, so wird zuerst Wärme gebunden und bei weiterem Hinzusetzen frei. Giebt man hingegen Propylalkohol zum Wasser, so tritt immer eine Temperaturerhöhung ein. Hr. Alexejeff hat auch die Versuche von Bussy und Buignet bezüglich des Statthabens von Wärmeabsorption beim Hinzusetzen von Amylalkohol zu einer Mischung desselben mit Wasser, welche beide Flüssigkeiten in einem dem Hydrate entsprechenden Verhältnisse enthält, wiederholt und ihre Richtigkeit bestätigt. Alle diese Thatsachen weisen auf die Existenz von Hydraten gesättigter Alkohole hin, deren Beständigkeit mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts der Alkohole abnimmt.

545. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In Liebig's Annalen (Bd. 198) haben die HH. E. Dieck und B. Tollens „über die Kohlenhydrate der Topinamburknolle, besonders das Lävulin“ (S. 228) nach der Methode von Popp aus der Topinamburknolle das von demselben Synanthrose genannte Kohlenhydrat eingehender untersucht. Der ausgepresste Saft der Knollen wurde mit Bleizucker versetzt, das Filtrat entleitet, dann mit Magnesia neutralisirt und verdampft, der syrupförmige Rückstand darauf wiederholt mit absolutem Alkohol geschüttelt und schliesslich mit Alkohol im Mörser zerrieben, bis er pulverig geworden war. So enthält die Substanz ca. 6 pCt. Asche und ihre sonstige Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieses, Lävulin genannte Produkt wird an der Luft feucht und klebrig, ist optisch inactiv, geht aber beim Erhitzen mit Säuren in einen linksdrehenden Zucker über. Ebenso reducirt es nur nach vorhergehender Behandlung mit Säuren Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Lävulinsäure. Der linksdrehende Zucker ist jedoch nicht Lävulose, sein Drehungsvermögen ist bedeutend kleiner $[\alpha]_D = \text{ca. } 52^\circ$. Ausser Lävulin wurde, in Uebereinstimmung mit den von früheren Forschern angegebenen Resultaten, Zucker und in den im October, nicht aber in den im December gesammelten Knollen, Inulin aufgefunden. Durch Hefe wird Topinambursaft in weingeistige Gährung versetzt und in dem vergohrenen Saft konnte Mannit, Glycerin, einmal auch Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Die Menge des entstehenden Alkohols wird etwas erhöht, wenn der Saft vorher mit Schwefeleäure erhitzt wird.