

Da mit der Verlegung nach München die Redaction der Annalen eine freiere Verfügung über den Raum der Zeitschrift gewonnen hatte, so konnte Hr. Mendelejeff in einer umfangreichen Abhandlung manches ausführen, was mir kaum anzudeuten vergönnt war. Er hat aber auch eine Reihe von neuen und besonders wichtigen Gesichtspunkten eingeführt, welche unsere Kenntniss dieses Gegenstandes bedeutend förderten. Ich rechne dahin vor allem die Betrachtung des chemischen Werthes der Elemente, wie er sich aus der Zusammensetzung ihrer nicht flüchtigen Verbindungen, namentlich der Oxyde, ergibt, und seine ebenso glücklichen als kühnen Vorausbestimmungen der Eigenschaften noch unentdeckter Elemente, wie des Galliums und des Scandiums. Ich gestehe bereitwillig zu, dass ich damals noch zu sehr in den lediglich auf Avogadro's Hypothese beruhenden Molekulargewichtsbestimmungen befangen war, um nicht unzerstört flüchtige Verbindungen zur Grundlage von Betrachtungen über den chemischen Werth zu machen, und dass mir die Kühnheit zu so weitgehenden Vermuthungen fehlte, wie sie Hr. Mendelejeff mit Zuversicht aussprach. Ich habe seine Betrachtungen über den chemischen Werth unter voller Anerkennung ihrer Bedeutung in meine „Mod. Theorien“ aufgenommen; und über das Zutreffen seiner Voraussagen hat sich schwerlich irgend jemand mehr gefreut als ich. Auch nach Abzug meines bescheidenen Antheils an der Entwicklung des Periodengesetzes, der Herstellung einer einzigen Reihe der Atomgewichte und der Erkenntniss der doppelten Periodicität derselben bleibt Hrn. Mendelejeff's Verdienst noch ein sehr grosses.

Ich hoffe, dass diese meine objective geschichtliche Darstellung, die ich nach dem Angriffe des Hrn. Würtz zu geben verpflichtet war, auch Hrn. Mendelejeff als genau und richtig erscheinen und ihm zu Ausstellungen keinen Anlass geben wird. Dass er mir nicht mit demselben Maasse wie ich ihm gemessen, möchte ich auch nicht zu hoch anschlagen. Es ist nicht leicht, gegen jemanden, der einem die eigenen Lieblingsgedanken unerwartet durchkreuzt, völlig objectiv gerecht zu bleiben. Auch ich hätte, als ich 1869 Hrn. Mendelejeff's erste Abhandlung fand, ihm gern zugerufen: „*Noli turbare circulos meos.*“

Tübingen, 29. Januar 1880.

71. A. Herzfeld: Acetyllirung einiger Kohlenhydrate nach dem Liebermann'schen Verfahren.

(Eingegangen am 9. Februar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

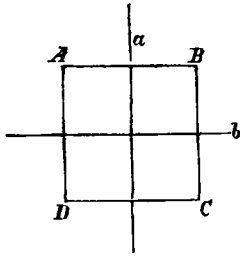
Franchimont beschreibt im vorigen Jahrgang dieser Berichte (Seite 140) ein nach obigem Verfahren erhaltenes Acetylderivat der

Dextrose. Bereits im Juli desselben Jahres habe ich in meiner hier in Halle erschienenen Dissertation eine Beschreibung dieser Verbindung, sowie der auf dieselbe Weise erhaltenen Maltose-, Rohr- und Milchezuckeracetylverbindung und des Acetylachroo-, -erythro- und -maltodextrins veröffentlicht; ich hatte jedoch damals aus Mangel einer geeigneten Methode unterlassen, Acetylbestimmungen zu machen. Zu diesen Bestimmungen habe ich nach einigen vergeblichen Versuchen doch zuletzt das alte Schützenberger'sche Verfahren der Zersetzung mittelst Schwefelsäure geeignet gefunden. Ich erhitzte stets 0.5 g der Acetylverbindung mit 20 ccm titrirter Schwefelsäure, (welche durch Auffüllen von 351 g Schwefelsäure, spec. Gew. 1.831 = 75 pCt. SO_3 mit Wasser auf 10 l dargestellt war) in einer Lintner'schen Druckflasche bis 120° resp. 140° je nach der Zersetzlichkeit der Verbindung und titrirte mit Kalilauge zurück unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Bei dieser Art der Zersetzung tritt keine Bräunung der Substanz ein und man erhält genaue Resultate. Letztere ergeben das interessante Factum, dass in der That in allen Fällen bei Anwendung des Liebermann'schen Acetylierungsverfahrens die höchst acetylierte Verbindung entstanden war, bei den Zuckerarten die achtfach acetylierte Verbindung eventuell unter Anhydridbildung, beim Erythro- und Achroodextrin die dreifach acetylierte. Es widerspricht dies in einigen Fällen meiner früheren Ansicht, welche nur auf Elementaranalysen gestützt war. Während in denselben der Unterschied von einer Acetylgruppe unter Umständen nur eine Differenz von 0.3 pCt. C. giebt, beträgt der Unterschied des Acetylgehaltes ungefähr 3 pCt. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$.

Auf Beschreibung der Octacetylglycose verzichte ich hier, weil dieselbe schon von Franchimont gegeben. Ich bemerke nur, dass ich stets den Schmelzpunkt 134° (unc.) finde, während Franchimont 100° angiebt. Vielleicht liegt ein Druckfehler vor. Zur Darstellung der Verbindung verwandte ich Dextrose, welche ich selbst aus Stärke durch Inversion mit Schwefelsäure dargestellt hatte. Die Acetylbestimmungen ergaben 50.6 pCt. Acetyl; berechnet 50.7 pCt. Die Verbindung reducirt Fehling'sche Lösung.

Octacetylmilchzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$. Beim Acetylieren des Milchzuckers tritt keine heftige Reactionswärme und Bräunung auf. Die Verbindung ist fast unlöslich in Aether; aus einem Gemenge von Alkohol und Essigsäureäthyläther schied sie sich in gruppenförmigen, in Benzol und Eisessig leicht löslichen Krystallen ab; sie reducirt Fehling'sche Lösung, wie die Dextroseverbindung.

Die Acetylbestimmungen ergaben 50.21 pCt. Acetyl, berechnet 50.7 pCt.; der Schmelzpunkt liegt bei 86° (unc.). Nach der gefälligen Mittheilung des Hrn. Lüdecke stellen die Krystalle sich als recht-



winklige Täfelchen dar, deren optische Elastizitätsachsen parallel den respectiven Kanten AB und BC liegen; es sind rhombische Flächen; die Axen sieht man durch das Täfelchen nicht.

Octacetylmaltose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, in ihren Eigenschaften der Dextroverbindung sehr ähnlich, schmilzt höher, bei 152° (unc.). Diese Verbindung wurde gleichfalls sehr hübsch krystallisirt erhalten und zwar

nach Lüdecke's Angabe in kleinen, dünnen Säulchen, deren Elastizitätsachsen einen Winkel von $5-7^\circ$ mit der Kante der Säule einschliessen; die Flächen sind hier entweder monoklin oder triklin, an den Enden sind sie gewöhnlich unvollkommen begrenzt. Die Acetylbestimmung ergab 50.3 pCt. Acetyl, berechnet 50.7 pCt.

Octacetylsaccharose habe ich nicht krystallisirt erhalten können, sondern nur als gelbes, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliches Harz, welches bei 78° (unc.) schmilzt. Die Elementaranalyse stimmt ebenso gut für die siebenfach acetylrte Verbindung, auch die Acetylbestimmungen liegen stets zwischen 7 und $8C_2H_3O$. Demnach ist an der Richtigkeit letzterer Formel, sowohl beim Vergleich mit der Schützenberger'schen Verbindung als auch nach Analogie der beschriebenen Acetylderivate nicht zu zweifeln. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Schützenberger nahm an, dass seine Octacetyldiglycose mit der entsprechenden Rohrzucker Verbindung identisch sei. Das Verhalten der von mir dargestellten Verbindungen gegen Fehling'sche Lösung spricht dagegen, um andere theoretische Gründe nicht erst zu erwähnen.

Die Zusammensetzung des Acetylmaltodextrins habe ich nicht genau ermitteln können, wahrscheinlich weil gleichzeitig etwas schwerer zu trennende Acetylmaltose gebildet worden war; es ist wenig schwerer löslich in den erwähnten Lösungsmitteln als die Maltoseverbindung und wurde durch Fällen mit Wasser aus der concentrirten Lösung in Alkohol und Essigsäureäther in weissen Flocken erhalten, die bei 98° (unc.) schmolzen.

Acetylerthro- und Acetylachroodextrin, $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. Die Acetylrung dieser beiden Dextrine geht viel schwerer von Statten, als die der Zuckerarten. Die Zeitdauer des Kochens der Substanz mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron wurde auf eine volle Stunde ausgedehnt, ohne dass eine Färbung der Flüssigkeit eintrat. Elementaranalysen wie Acetylbestimmungen stimmen gleich gut zu obiger Formel. Beide Acetylverbindungen schmelzen bei 180° (unc.), sind unlöslich in kaltem, wie heissen Wasser (in letzterem sind

die Zuckeracetylverbindungen etwas löslich), in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, dagegen löslich in einem heissem Gemisch von Alkohol und Essigäther, aus dem sie beim Erkalten als Pulver ohne deutliche Krystallform ausfallen. Von Fehling'scher Lösung werden sie nicht verändert.

Halle, Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation.

72. W. v. Miller: Rouge Français.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn heutzutage ein neuer Farbstoff ohne Patentschutz auf dem Markte erscheint, so kann man wohl annehmen, dass dessen Zusammensetzung der wissenschaftlichen Untersuchung gewisse Schwierigkeiten entgegenzusetzen vermag. Natürlich werden gerade solche Körper das Interesse der Chemiker in besonderem Grade erregen.

Ein solcher Farbstoff kommt seit geraumer Zeit unter dem Namen „Rouge Français“ von Frankreich aus in den Handel und hat schon allenthalben die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen. Ich verdanke der Güte des Hrn. Martius eine Probe dieses Handelsprodukts, dessen Untersuchung ich im Nachfolgenden der Gesellschaft mittheilen möchte.

Dieser Farbstoff stellt ein undeutlich krystallisirtes, ziegelrothes Pulver dar, das in kaltem Wasser löslich ist und Wolle schön scharlachroth anfärbt. Beim Anreiben des Farbstoffs mit wenig Wasser bemerkt man indess auch gelbe Schlieren, so dass ich bald zur Ueberzeugung kam, es müsse hier ein Gemenge zweier Farbstoffe, eines rothen und eines gelben, vorliegen. Beim Erhitzen blähte sich die Substanz auf nach Art der Pharaoschlange und hinterliess als Aschenrückstand Natronsalze mit all den Verunreinigungen, welche dem rohen Aetznatron zukommen. Dieses Verhalten sowie der Nachweis von Stickstoff und Schwefel machten es wahrscheinlich, dass ich das Natronsalz von Azofarbstoffen vor mir hatte, die ein oder mehrere Sulfoxyle enthielten.

Ich suchte zunächst die Componenten dieser Farbstoffe kennen zu lernen, indem ich sie durch Kochen mit Wasser¹⁾ und Zinkstaub reducirte. Die Azofarbstoffe spalten sich bei dieser Reaction bekanntlich unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt gebundenen Stickstoffkette und liefern die Componenten als Amidverbindungen. So giebt

¹⁾ Es ist besser, Wasser statt Salzsäure anzuwenden. Die Reduction geht ebenso gut von Statten, ohne dass sich Zinksalze bilden, welche die Untersuchung der Reductionsprodukte erschweren.