

beschäftigt. Hr. Gabriel hat nämlich Cyankalium mit salpetersaurem Diazobenzol zusammengebracht und dabei das Diazobenzol einer Verbindung von der Formel  $C_6H_6N_4 = C_6H_4N_2, 2HCy$  beobachtet, mit deren Studium er noch beschäftigt ist. Angesichts dieser Mittheilung verzichte ich natürlich auf eine weitere Verfolgung derselben Reaction, jedoch möchte ich mir vorbehalten, die Verbindungen, welche das Diazobenzol mit Ferricyanwasserstoffsäure und Nitroprussidwasserstoffsäure eingeht, welche ich schon vor 3 Jahren dargestellt habe und die in mehrfache Beziehung interessant zu sein scheinen, später genauer zu beschreiben. Hier bemerke ich nur, dass die erstere derselben nach der Formel  $(C_6H_4N_2)_3, H_6(Fe_2C_{12}N_{12})$  zusammengesetzt ist, wogegen der letzteren die Formel  $(C_6H_4N_2), H_2[FeC_5N_5(NO)] + H_2O$  zukommt, ferner, dass beide sehr gut krystallisiren und verhältnissmässig sehr beständig sind. — Auch mit Uebermangansäure liefern das Diazobenzol und ähnliche Körper salzartige, mit merkwürdig explosiven Eigenschaften ausgestattete Verbindungen, auf welche ich später ebenfalls genauer zurückzukommen gedenke.

### 532. A. Herzfeld: Ueber die Einwirkung der Diastase auf Stärkekleister.

(Eingegangen am 10. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Endprodukt der Einwirkung von Diastase auf Stärke ist nach den neueren Untersuchungen Maltose und Achroodextrin zu bezeichnen.

Der Maltose wurde von ihrem Entdecker die von E. Schulze bestätigte Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  zugeschrieben. Mit dieser Formel übereinstimmt auch das von mir nach den Angaben von Hönig und Rosenfeld dargestellte Natriumsalz dieses Zuckers, welchem die Formel  $C_{12}H_{21}O_{11}Na$  zukommt,

	Gefunden	Berechnet
Na	6.9 pCt.	6.3 pCt.

In Betreff der Darstellung der Maltose habe ich gefunden, dass die Krystallisation weit leichter von statten geht, wenn man die Lösung der Substanz in heissem, 80–85 procentigen Alkohol einige Zeit in der Kälte in einem verschlossenen Gefäss stehen, und dann erst den Alkohol verdunsten lässt.

Es mag dies daran liegen, dass Maltose ebenso wie Dextrose beim Erhitzen in eine zerfliessliche Hydratform übergeht, welche erst beim längerem Stehen in der Kälte wieder in das Anhydrid übergeht.

Der Temperaturpunkt von  $65^{\circ}$  bezeichnet einen Abschnitt der Wirkungsweise der Diastase auf Stärke. — Während innerhalb des-

selben die Reaktion glatt verläuft, geht dieselbe oberhalb desselben bedeutend langsamer von statten; es ist dies eine längst bekannte Thatsache, welche in der Praxis, in den Brennereien, stets das Auftreten von Erythroextrin und mangelhafte Alkoholausbeute zur Folge hat.

Hrn. Märcker fiel es dabei auf, dass es in solchem Falle nie gelingen wollte, krystallisirte Maltose aus der resultirenden Flüssigkeit zu gewinnen. Dieser Umstand führte zu der Vermuthung, dass neben Maltose noch ein anderer, unkrystallisirbarer Körper in dem in Alkohol löslichen Theil des hydratisirten Stärkekleisters vorhanden sei. Um diesen letzteren Körper, welcher offenbar die Hauptmasse des in Alkohol löslichen Theils bildete, zu isoliren, wurde folgendermassen verfahren.

Die Masse wurde wiederholt in wenig Wasser gelöst und mit starkem (90 pCt.) Alkohol wieder ausgefällt, und diese Operation 10—12mal wiederholt, wobei etwa der vierte Theil des ursprünglichen Syrups ungelöst war. Diese Substanz wurde in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgetragen und bei höchstens 60° getrocknet, darauf abgekratzet, gepulvert und nochmals bei derselben Temperatur getrocknet. Desgleichen wurde der Alkohol, welcher als Fällungsmittel gedient hatte, abdestillirt und mit dem restirenden Syrup auf dieselbe Weise verfahren.

Es stellte sich nun heraus, dass der mit Alkohol gefällte Theil ein ganz anderes Reduktionsvermögen besass, als der in Alkohol gelöste Theil. Das des letzteren entsprach annähernd dem der Maltose, während das des ersteren bedeutend geringer war.

Diese mit Alkohol gefällte Substanz charakterisirt sich als ein wenig gefärbtes, unkrystallisirbares Gummi. Von der Maltose sowohl, als dem Erythro- und Achroodextrin unterscheidet sie sich äusserlich schon durch ihr Verhalten gegen kaltes Wasser.

Während die letzteren Substanzen von kaltem Wasser auch in Syrupform nur äusserst langsam gelöst wurden, verflüssigt es diesen Körper mit derselben Schnelligkeit, wie etwa essigsäures Ammoniak. In heissem Alkohol ist es nur sehr wenig leichter löslich als in kaltem, unlöslich in Aether und starkem Alkohol. Die Substanz besitzt einen schwach süssen Geschmack, doch möchte ich unentschieden lassen, ob er daher rührt, dass dieselbe mit ausserordentlicher Leichtigkeit vom Speichel verzuckert wird.

Offenbar ist dieser Körper identisch mit Bondonneau's angezweifelter Dextrin; ich werde denselben jedoch von jetzt ab Maltodextrin nennen, da der Name  $\gamma$ -Dextrin zu Missverständnissen veranlassen kann. Bondonneau findet für  $\gamma$ -Dextrin  $\alpha = 164.2$ ;

ich habe ein Mal  $\alpha = 173.4$  <sup>1)</sup>, ein anderes Mal  $\alpha = 169.9$  gefunden.

Bondonneau giebt an, dass sein  $\gamma$ -Dextrin Fehling'sche Lösung nicht reducire. Die leichte Ueberführbarkeit der Substanz in Zucker, die viel grössere Aehnlichkeit, welche es in Bezug auf Vergährbarkeit und Löslichkeit in Alkohol besitzt, als mit Dextrin, spricht dagegen. Ich habe Grund anzunehmen, dass ich die Substanz frei von Zucker erhalten habe, doch besass sie stets ein ungefähr  $\frac{1}{3}$  von dem der Maltose betragendes Reduktionsvermögen.

Vor allen Dingen war es nothwendig, den Bondonneau gemachten Vorwurf zurückzuweisen, er habe nur ein Gemisch von Achroodextrin und Zucker vor sich gehabt.

Ogleich aus den oben beschriebenen Eigenschaften die Unterschiede zwischen Achroo- und Maltodextrin so klar hervorgehen, dass Niemand, welcher letzteren Körper in den Händen gehabt hat, daran zweifeln wird, habe ich dennoch nach fernerem Beweisen dafür gesucht.

Diese Beweise finde ich in dem Unterschiede der nach dem Liebermann'schen Verfahren (welches sich auch hier glänzend bewährt hat) dargestellten Acetylverbindungen des Erythro- und Achroodextrins einerseits, andererseits des Maltodextrins.

Während erstere Verbindungen nur in heissem Alkohol löslich sind und sich daraus selbst bei Anwendung geringer Mengen beim Erkalten wieder ausscheiden, unterscheidet sich Acetylmaltodextrin von ihnen gerade dadurch, dass selbst beim Lösen beträchtlicher Mengen desselben in heissem Alkohol keine Abscheidung stattfindet, wie denn überhaupt der ganze Charakter der letzteren Verbindung ein ganz anderer ist.

In Bezug auf das Reduktionsvermögen des Erythro- und Achroodextrins bin ich zu demselben Resultat gekommen, wie Brücke und O'Sullivan, dass nämlich dem Dextrin eben so wenig wie dem Rohzucker ein Reduktionsvermögen im eigentlichen Sinne des Wortes zukomme. Es findet zwar, wenn man nach der Märcker'schen Methode arbeitet, stets eine geringe Abscheidung von Kupferoxydul statt, dieselbe ist jedoch allein abhängig von der Concentration der Kalilauge resp. der Anwesenheit von freiem Alkali.

Eine annähernd neutrale Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalz wurde dementsprechend von Dextrin und Rohzucker nicht verändert, während Dextrose, Milchzucker u. s. w. Kupferoxydulhydrat aus ihr abscheidet.

---

<sup>1)</sup> Auch diesen Werth möchte ich bei genauer Betrachtung der exacten Versuche von Brown und Heron (Journ. Chem. Soc. 1879) für zu niedrig halten.

Beim Behandeln von Dextrin mit Kalilauge habe ich ein Auftreten von reducirendem Zucker nicht beobachtet.

In derselben Weise wie Erythro-, Achroo- und Maltodextrin habe ich auch Rohr- und Milchzucker, Maltose und Dextrose acetylirt. Die erhaltenen Acetylverbindungen sind sämmtlich in Wasser unlöslich, jedoch offenbar nur zum Theil identisch mit den von Schützenberger erhaltenen. Die Elementaranalyse der Dextrose- und Maltoseverbindung ergibt jedoch Zahlen, welche mit unserer Vorstellung von der Constitution dieser Körper nur schwer in Einklang zu bringen sind. Aus diesem Grunde beabsichtige ich die Untersuchung dieser Körper, speciell in Bezug auf ihr optisches Verhalten und Bestimmung der Acetylgruppen nach Schiff im Laufe dieses Winters fortzusetzen, und behalte mir weitere Mittheilungen darüber, ebenso wie über die Zusammensetzung der übrigen genannten Acetylverbindungen bis dahin vor.

Halle a. S., Landwirthschaftliche Versuchsstation.

### 533. J. P. Cooke: Bemerkung über das Atomgewicht des Antimons.

(Eingegangen am 13. November.)

Im neunten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte ist eine Mittheilung von Hrn. Kessler „Ueber das Atomgewicht des Antimons“ erschienen, in welcher er unter Anderem eine von mir in den Proceedings of the American Academy veröffentlichte Abhandlung bespricht und die Richtigkeit meiner Resultate bezweifelt.

Zu dieser Mittheilung sei mir nur die Bemerkung erlaubt, dass die in ihr sowie in der dort citirten grösseren Schrift gezogenen Schlüsse sich auf Annahmen stützen, die nicht nur nach den Angaben meiner Abhandlung durchaus unberechtigt sind, sondern zu ihrer Vertheidigung die Verstellung meiner Worte und meinen Thatsachen erfordern.

Uebrigens hätte Hr. Kessler sich der bescheidenen Worte, mit welchen er seine zuletzt veröffentlichte Arbeit über das Antimon schliesst, auch jetzt mit Vorthail erinnern können, „so muss ich doch gestehen, selbst durchaus nicht der festen Ueberzeugung zu sein, dass unsere Zahl, die um volle zwei Wasserstoffseinheiten höher ist als die von Schneider gefundene, der Wahrheit um Vieles näher komme als diese. Jeder, welcher sich analytisch mit verschiedenen Antimonverbindungen beschäftigt hat, wird von sich wiederholen können, was Berzelius (1812) sagte: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten, gearbeitet.“