Ueber Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien;

von Dr. Th. Pfeiffer und B. Tollens.

(Eingelaufen am 6. September 1881.)

In vielen Uebersichten der Kohlehydrate findet man für die folgenden Gruppen die nebenstehenden Formeln :

Gruppe der Glycosen, $C_6H_{12}O_6$,
 „ des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$,
 „ der Stärke, $C_6H_{10}O_5$ oder $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Wenn nun für die beiden ersten Gruppen die obige Formel und Moleculargröfse wohl nach ihrem ganzen Verhalten festgestellt ist, so ist dieses für die Glieder der Stärkegruppe, d. h. die *Stärke* selbst, die Dextrin- und Gummiarten, das Inulin u. s. w. keineswegs der Fall, vielmehr sind Angaben mehrfacher Art vorhanden, nach welchen einerseits die Moleculargröfse eine sehr viel bedeutendere sein muß, andererseits auch die durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausgedrückte procentische Zusammensetzung nicht mit den Resultaten der Analyse genau stimmt.

So giebt in Folge kleiner Differenzen, welche die Resultate der Analyse mit den für obige Formel geforderten Mengen zeigen, W. Nägeli*) als Zusammensetzung der Stärke die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, welche sich von dem sechsfachen der obigen einfachen Formel oder $C_{36}H_{60}O_{30}$ durch Mehrgehalt von H_2O unterscheidet. R. Sachsse**) schließt sich dieser Ansicht unter Zugrundelegung der bei der Ueberführung von

*) Dr. W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniß der Stärkegruppe, Leipzig 1874, S. 33, 99.

**) Chemisches Centralblatt [3] 9, 732.

Stärke in Dextrose auftretenden Zahlenverhältnisse an, welche wohl mit der Gleichung $C_{36}H_{62}O_{31} + 5H_2O = 6C_6H_{12}O_6$, aber nicht mit $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ stimmen. Eine gleiche Zusammensetzung schreibt weiter Nägeli *) dem von ihm untersuchten Amylodextrin, sowie auch dem Dextrin zu.

Nach den bei Untersuchung der Verzuckerung der Stärke durch Malz gewonnenen Resultaten wird ferner der Stärke von manchen Autoren ein größeres und z. Th. ein sehr großes Moleculargewicht beigelegt. Freilich wird nicht immer klar ausgesprochen, ob die Anzahl von Atomen, welche als Stärke in Reaction treten und Dextrin und Maltose bilden, vorher zu einem Molecul verbunden waren, oder ob etwa mehrere kleinere Molecule zusammen in Action treten.

So lassen O'Sullivan **), Märker ***) und E. Schulze †) drei resp. vier Gruppen $C_6H_{10}O_5$ an der Zersetzung Theil nehmen, und geben Brown und Heron ††) Reaktionsgleichungen, in denen zehn Gruppen $C_{12}H_{20}O_{10}$ figuriren. O'Sullivan scheint der Ansicht zu sein, daß die einzelnen Stärkemolecule 18 Atome Kohlenstoff enthalten, und Brown und Heron weisen auf die Ansicht von Armstrong hin, wonach 72 oder gar 144 At. Kohlenstoff in einem Molecul Stärke sich befinden. Musculus und Gruber †††) endlich sehen die Stärke als ein Polysaccharid von der Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ an, worin n nicht unter 5 oder 6.

Zu einem Urtheile über die Gröfse des Stärkemolecules

*) Nägeli, Stärkegruppe, S. 103.

) Journ. of the Chemical Soc. **14, 141.

***) Landwirthschaftliche Jahrbücher **1**, 313.

†) Journ. für Landwirthsch. **26**, 72.

††) Diese Annalen **199**, 242.

†††) Bulletin de la Société [2] **30**, 69.

mußte man kommen, wenn es gelang, in dasselbe, ähnlich wie es bei Bestimmung der Moleculargröße von Säuren geschieht, ein Atom eines Metalles einzuführen, wozu sich natürlich am besten einwerthige Metalle eignen.

Derartige Verbindungen der *Stärke* mit z. B. Silber, Kalium, Natrium sind früher nicht rein hergestellt worden.

Dagegen sind von anderen Kohlehydraten einige derartige Verbindungen bekannt; so haben Brendecke*) und Soubeiran**) die Alkaliverbindungen des Rohrzuckers, Brendecke diejenigen des Stärke- und des Milchzuckers, Hönl und Rosenfeld***) die Natriumverbindungen der Dextrose, Lävulose und des Milchzuckers, Herzfeld†) diejenige der Maltose hergestellt, und es hat sich hier, wenigstens nach den neueren Untersuchungen, ergeben, daß in der That in den Natriumderivaten der Maltose, des Milchzuckers und des Rohrzuckers auf 1 At. Natrium 12 At. Kohlenstoff, in den Natriumderivaten der Glycosen dagegen nur 6 At. Kohlenstoff auf 1 At. Natrium vorhanden sind. Complicirtere Resultate haben die verschiedentlich hergestellten Derivate mit Calcium, Baryum und Blei, sowie die Versuche Dragendorff's mit Inulinnatrium und -kalium ††) ergeben.

Der Eine von uns hat schon vor längerer Zeit †††) Natrium- und Kaliumderivate der Stärke in reinem Zustande zu gewinnen versucht, und die Resultate der verschiedenen Versuche zeigten, daß in diesen Körpern auf 1 At. Natrium 24 bis 30 At. Kohlenstoff vorhanden sind.

*) Archiv d. Pharmacie [2] **29**, 71.

) Diese Annalen **43, 223.

***) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft **10**, 871; **12**, 45.

†) Herzfeld, Dissertation, Halle 1879, S. 12.

††) Dragendorff, Materialien zu einer Monographie des Inulins, Petersburg 1870, S. 121.

†††) Journal f. Landwirtschaft 1878, S. 375.

Wir haben diese Versuche fortgesetzt und auſser der Stärke auch Amylodextrin, Inulin und Dextrin in den Kreis der Untersuchungen hereingezoęen.

I. Stärke.

A. Natriumverbindung.

Wenn man Stärke mit kaltem Wasser anrührt und Natronlauge hinzufügt, erhält man eine kaum gelbliche, durchscheinende Gallerte. Alkohol scheidet aus der völlig homogenen Masse, wie früher schon B é c h a m p *) gezeigt, einen anfangs sehr zähen, schwer zu bearbeitenden Körper ab, der jedoch bei wiederholtem Verreiben mit Alkohol resp. schliesslich Aether allmählig körnig und pulverig wird, so daſs man ihn nach dem Trocknen über Schwefelsäure als eine weiſse, äuſserlich der Stärke sehr ähnliche Substanz gewinnt. Dieselbe ist unter dem Mikroskop völlig amorph, sie reagirt stark alkalisch und unterscheidet sich ferner durch die Löslichkeit in kaltem Wasser von der Stärke. Mit Jod und etwas Säure zeigt sie dagegen sofort die charakteristische Blaufärbung der Stärke. Weder durch Ausfrieren noch durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure konnte die Verbindung irgendwie krystallinisch erhalten werden.

Das Natrium ist sehr lose gebunden und trennt sich mit Wasser schon theilweise als Natriumhydroxyd, mit Säuren vollständig als Natriumsalz ab, so daſs man das Natrium durch Titrirung mit verdünnter Schwefelsäure auch ohne Veraschung der Substanz bestimmen kann und es ungewiſs ist, ob eine Zusammenlagerung von Stärke mit NaOH oder ein Eintritt von Natrium in die Stärke wahrscheinlicher ist.

Wir haben käufliche, vorher noch mit Wasser ausge-

*) Journal de Pharmacie [3] 22, 409.

waschene Kartoffelstärke verwandt. Sie verlor beim Trocknen bei 105° 15,25 und 15,18 pC. an Wasser und liefs an Asche 0,47 und 0,39 pC.

Das Natrium haben wir in Gestalt von Natriumalkoholat eingeführt und zwar stets die erforderliche Menge einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol, d. h. so wenig Alkohol, dafs noch keine Fällung erfolgen konnte.

Die abgewogene Stärke wurde mit abgemessenen Mengen kalten Wassers in einem Porcellanmörser gut verrieben und darauf das Natriumalkoholat allmählig hinzugefügt.

Sobald die Masse eine homogene Gallerte war, das Natriumalkoholat also auf alle Theile gleichmäfsig eingewirkt hatte, wurde die Fällung mit 95 procentigem Alkohol vorgenommen. Unter häufigem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit, Hinzubringen von neuem 95procentigem oder zuweilen absolutem Alkohol und geduldigem Verarbeiten des sehr zähen, allmählig härter, körnig, zuletzt pulverig werdenden Teiges, erhält man schliesslich die bereits kurz charakterisirte Verbindung.

Zahlreiche Versuche sind mit verschiedenen Mengen Natrium und Wasser ausgeführt und anderen Orts *) im einzelnen reproducirt.

Bei diesen Versuchen variiren die gefundenen Natriumprocente von 1,32 bis 7,07 pC., und es hat sich herausgestellt, dafs die Quantität des ursprünglich zugesetzten Natriums auf den Procentgehalt des entstehenden Products von nicht sehr grofser Bedeutung ist, z. B. :

Stärke	Natrium	Gehalt des Productes an Natrium **)
5 g	0,5 g	4,50 pC.
5 g	1,0 g	4,99 pC.
5 g	1,5 g	4,72 pC.

*) Pfeiffer, Inauguraldissertation, Göttingen 1881, S. 11 bis 12.

**) Stets Durchschnitt von drei gut stimmenden Analysen, z. B. 4,56 pC., 4,49 pC., 4,45 pC. Die über Schwefelsäure getrocknete

Von sehr großem Einfluss ist dagegen die Art der Darstellung, besonders die Reinigung. Wäscht man das Pulver auf dem Filter mit Alkohol und Aether aus, so ist es kaum möglich, die alkalische Reaction der Waschflüssigkeit genügend herabzubringen, um sie vernachlässigen zu können, es bleibt somit leicht eine nicht unbedeutende Menge von Natriumalkoholat in der auf dem Filter sich befindenden Substanz. So ergaben die ersten Versuche einen Gehalt von 5,48, 5,80, 6,98 pC. Natrium.

Geringere Zahlen erhält man, wenn man durch mehrmaliges Anreiben mit neuem Alkohol und Decantiren die Hauptmenge des Natrons fortschafft und erst nachträglich wäscht, z. B. die oben angeführten Zahlen; besonders aber erhält man geringere Mengen Natron, wenn man das mit Alkohol gefällte, pulverig gewordene Product nach dem Abgießen des Alkohols in möglichst wenig Wasser löst und mit Alkohol wieder fällt, und stets geringere Zahlen, wenn man dieß Verfahren wiederholt.

Wir haben dieß genau constatirt, indem wir stets je 5 (resp. 10) g Stärke mit 50 ccm Wasser und 0,5 g Natrium als Alkoholat (resp. 100 ccm und 1 g) in Arbeit nahmen und die verschiedenen Präparate resp. einmal, zweimal bis sechsmal wieder lösten und fällten. Wir erhielten so, während bei einmaliger Fällung die obigen Zahlen 4,50 bis 4,99 pC. resultirten,

bei doppelter Fällung 3,55 pC. Natrium,

„ dreifacher „ 2,55 „ „

Substanz wurde vor der Analyse bei 96 bis 98° bis zu constantem Gewicht getrocknet und erlitt hierbei einen Verlust von 6,75 bis 10,56 pC. Der Natriumgehalt wurde durch Lösen in titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren mit Barytwasser unter Anwendung von Rosolsäure ermittelt. Hierbei wurde, um Zusammenballen zu verhindern, die Natriumverbindung vorher mit Alkohol befeuchtet.

bei vierfacher Fällung 2,00 pC. Natrium,

„	fünffacher	„	1,91	„	„
„	sechsfacher	„	1,77	„	„
„	siebenfacher	„	1,40	„	„

Es war hierdurch klar, daß bei wiederholter Fällung Zersetzung unter Verlust von Natrium eintritt, andererseits ist ebenso klar, daß bei nur einmaligem Fällern von solchen amorphen gallertartigen, allmählig festwerdenden Stoffen mehr oder weniger von der Mutterlauge eingeschlossen bleibt, oder auch durch Oberflächenattraction u. s. w. dem Niederschlage anhaftet *); denn wie bei der Bereitung des Dextrins mehrmalige Fällung unerläßlich ist, um es einigermassen zuckerfrei zu bekommen, so muß man sogar manche Niederschläge der unorganischen Analyse mehrmals fällen, um sie rein zu erhalten.

Wird nun die Substanz noch einmal in Wasser gelöst, so vertheilt sich auch der Alkaliüberschuß in einer größeren Flüssigkeitsmenge, und nur ein ganz geringer Procentsatz wird wieder beim Fällern mechanisch zurückgehalten, so daß hiernach die Verbindung wohl als rein angesehen werden kann. Bei dieser zweiten Fällung kann allerdings auch schon eine geringe Zersetzung stattgefunden haben und hierdurch der Natriumgehalt verringert sein, und schwer ist es, die beiden Klippen, nämlich das Niederschlagen von zuviel Alkali bei zu geringer Zahl von Fällungen und die Zersetzung der Substanz unter Verlust von Alkali bei zu häufiger Fällung zu vermeiden. Wir haben uns dahin entschieden, die zweimal gefällten Niederschläge als diejenigen zu betrachten, bei welchen die genannten Fehlerquellen am wenigsten vorhanden sind oder sich

*) Ob dies Anhaften auf Flächenattraction u. s. w., oder auf der Existenz einer natriumreicheren losen Verbindung beruht, ist schwer zu entscheiden (s. a. van Bemmelen, Journal für praktische Chemie [2] 23, 392).

am besten compensiren, weil wir nur bei zweimaliger Fällung wirklich constante Zahlen erhalten haben, und somit haben wir bei allen Kohlehydraten dieß Verfahren eingeschlagen. Wie sich hieraus natürlich ergibt, können wir die gefundenen Formeln *nicht ganz genau als Ausdruck der Moleculargröße* hinstellen, da wir aber bei Herstellung der verschiedenen Verbindungen stets dasselbe Verfahren beobachtet haben, so gestatten die Zahlen jedenfalls einen Vergleich zwischen den Moleculargrößen verschiedener Kohlehydrate.

Eine andere Fehlerquelle bringt die kaum genügend auszuschließende Kohlensäure der Luft, denn sie zersetzt die Verbindung und es bleiben, wenn letztere dann wieder gelöst und gefällt wird, die doch immerhin nur geringen entstandenen Mengen Natriumcarbonat theilweise in Lösung, so daß der Natriumgehalt geringer wird; das in der Substanz vorhandene Natrium ist aber dann ebenfalls z. Th. als Carbonat darin, und in der That haben wir gefunden, daß ein erheblicher Gehalt an Kohlensäure mit geringen Natriumprocenten Hand in Hand geht. So lieferte einmal ein doppelt gefälltes Product neben 2,53 und 2,49 pC. CO_2 nur 2,78 und 2,86 pC. Na, und das Product der sogleich folgenden Bereitung I mit 3,49 und 3,44 pC. Na gab, als es ohne Vorsichtsmaßregeln einige Stunden im Trockenschrank verweilt hatte, beim Wiederlösen und Fällen eine Verbindung mit nur 1,89 pC. Na.

Dagegen gaben neue, *unter möglichstem Ausschluss von Kohlensäure* bereitete (indem rasch gearbeitet wurde, und in dem Trockenschrank sich stets Gefäße mit Kalk befanden) Portionen folgende Zahlen :

I.	{	1,1432 g Substanz (bei 97° getr.)	0,03992 Na = 3,49 pC.
	{	1,0643 " " " " "	0,03664 " = 3,44 "
II.	{	1,0766 " " " " "	0,03652 " = 3,39 "
	{	1,3398 " " " " "	0,04575 " = 3,41 "
III.	{	0,7774 " " " " "	0,02613 " = 3,36 "
	{	1,0010 " " " " "	0,03413 " = 3,41 "
IV.	{	0,6694 " " " " "	0,02342 " = 3,49 "
	{	1,0418 " " " " "	0,03666 " = 3,51 "
<hr/>			
Mittel			3,44 pC.

Von dem Gemenge der Bereitungen II bis IV gaben :

2,5881 g 0,0138 CO₂ = 0,55 pC.,

2,1975 g 0,0123 CO₂ = 0,56 pC.,

ferner gab die bei 105° getrocknete Substanz bei der Verbrennung folgende Daten *) :

I. 0,4481 g gaben 0,6920 CO₂ und 0,2351 H₂O.

II. 0,3624 g " 0,5574 " " 0,1914 "

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₂₄ H ₃₀ O ₂₀ Na	C ₂₄ H ₄₁ O ₂₂ Na	I.	II. **)
C	42,98	41,86	42,16	41,95
H	5,83	5,96	5,83	5,87
Na	3,43	3,34		3,44
O	47,76	48,84		—

Man erhält also, wenn man genau wie oben angegeben arbeitet, eine Verbindung, in welcher 24 At. Kohlenstoff auf 1 At. Natrium vorhanden sind.

B. Stärkekaliium.

Die entsprechenden Kaliumverbindungen haben wir unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen wie die Natriumverbindung und stets durch doppelte Fällung dargestellt.

Wir haben reinstes käufliches Kaliumhydroxyd in Alkohol gelöst, von einem geringen Bodensatz decantirt und wie

*) Die Verbrennungen wurden mit einem leicht schmelzbaren Gemenge von Blei- und Kaliumchromat und vorgelegtem Kupferoxyd ausgeführt.

**) Zur Natriumbestimmung ist die Substanz bei 97° (im Wassertrockenschrank), zur Verbrennung bei 105° getrocknet worden. Wie ein Versuch zeigte, verliert sie zwischen 97 und 105° noch 2,77 pC. an Gewicht, doch ist dies in Bezug auf den Natriumgehalt ohne Belang. Eben so wenig Rücksicht haben wir auf den Gehalt der Substanz von 0,55 pC. Kohlensäure genommen, weil das Resultat nicht geändert wird, wenn man 0,55 pC. CO₂ von der Substanz und die entsprechende Menge Kohlenstoff oder 0,15 pC. von dem erhaltenen Kohlenstoff abzieht.

bisher das Doppelte der für die erwartete Verbindung berechneten Menge, also 1,8 g KOH auf 10 g Stärke angewandt.

Bei der Fällung mit Alkohol erhält man eine etwas lockere Masse als bei der Natriumverbindung, die sich besser und rascher verarbeiten läßt. Sie ist ferner in kaltem Wasser etwas leichter löslich als die Natriumverbindung.

Kaliumbestimmungen :

I. a.	0,6689 g	Substanz	gaben	0,03503 K	= 5,24 pC.
b.	0,9723 g	"	"	0,04991 K	= 5,13 pC.
II. a.	0,6172 g	"	"	0,03289 K	= 5,33 pC.
b.	1,0869 g	"	"	0,05794 K	= 5,33 pC.
III. a.	0,7474 g	"	"	0,03948 K	= 5,28 pC.
b.	0,8200 g	"	"	0,04273 K	= 5,21 pC.
					Durchschnitt = 5,25 pC.

Kohlensäurebestimmung :

2,6650 g	Substanz	gaben	0,0485 CO ₂	= 1,82 pC.
2,3010 g	"	"	0,0420 CO ₂	= 1,82 pC.

Trotz aller Vorsichtsmafsregeln war also ziemlich viel Kaliumcarbonat gebildet worden, das wohl zum gröfsten Theil in der präcipitirten Substanz geblieben ist. Etwas wird aber auch aller Wahrscheinlichkeit nach ausgewaschen sein.

K	Berechnet für			Gefunden
	C ₂₄ H ₃₉ O ₂₀ K	C ₂₄ H ₄₁ O ₂₁ K	C ₃₀ H ₄₉ O ₂₅ K	Mittel
	5,69	5,54	4,59	5,25.

Der gefundene Gehalt an Kalium liegt also in der Mitte der von Formeln mit resp. 24 und 30 Atomen Kohlenstoff geforderten Mengen, jedoch näher an der Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff, welche der aus der Stärkenatriumverbindung berechneten analog ist, und am nächsten einer solchen, welche noch H₂O enthält und sich in C₂₄H₄₀O₂₀ + KOH zerlegen läßt.

Die Formel der Stärke, welche diesen Natrium- und Kaliumderivaten entspricht, ist C₂₄H₄₀O₂₀ oder C₂₄H₄₂O₂₁

(= $C_{24}H_{40}O_{20} + H_2O$) und enthält also viermal die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ *).

Sie weicht von der Formel von Nägeli und Sachsse ab, welche sechsmal die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ enthält, und wir enthalten uns jedes Urtheils darüber, ob die von uns erhaltenen Andeutungen über die Moleculargröße der Stärke oder diejenigen von Nägeli und Sachsse die maßgebenden sind, denn, wie oben gesagt, ist bei unseren Darstellungen stets die Ungewissheit vorhanden, ob wir zwischen den genannten Klippen des Zuviel- oder Zuwenigerhaltens von Natrium resp. Kalium die richtige Mitte eingehalten haben.

Wenn man annimmt, daß in unseren Versuchen auch bei der zweiten Fällung mechanisch Natrium resp. Kalium niedergelassen seien, was uns jedoch sehr unwahrscheinlich scheint, kommt man auf Formeln mit mehr Kohlenstoff, wenn man dagegen schon bei der zweiten Fällung erhebliche Zersetzung annimmt, kommt man auf Formeln mit weniger Kohlenstoff, z. B. mit nur dreimal der gewöhnlichen Stärkegruppe. Wenn nicht das Resultat der zweimaligen Fällung, sondern dasjenige der dreimaligen das maßgebende ist, kommt man den nach $C_{36}H_{59}NaO_{30}$ oder $C_{36}H_{61}NaO_{31}$ berechneten Procentgehalten resp. oder 2,31 und 2,27 pC. Natrium sehr nahe, denn wie oben angegeben sind von uns bei dreimaliger Fällung 2,55 pC., bei viermaliger Fällung 2,00 pC. gefunden.

Andererseits möchten auch die von W. Nägeli erhaltenen, auf $C_{36}H_{62}O_{31}$ passenden Zahlen der Stärkeanalysen, wenn auch weniger doch annähernd auf die Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$ pas-

*) Es versteht sich von selbst, daß das Urtheil nur die Stärke, wie wir sie verwandten, betrifft, Stärkekleister haben wir in dieser Hinsicht nicht untersucht.

sen, und dasselbe möchte für die Sachsse'schen, auf die quantitative Bestimmung der aus Stärke zu gewinnenden Menge Dextrose gebauten Schlüsse gelten, wenigstens stimmt die nach der Gleichung :

zu erhaltende Menge Dextrose (108,11 pC.) besser mit der nach :

sich ergebenden Quantität (109,09 pC.), als mit den nach der alten Gleichung :

resultirenden Zahlen (111,11 pC.).

II. Rohrzucker.

A. Rohrzuckernatrium.

Je 5 g Rohrzucker wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit 0,7 g Natrium als Alkoholat versetzt und mit Alkohol gefällt, und zwar zwei-, drei-, fünf- und siebenmal.

Das erhaltene Product schwoll, wie sich bei der Analyse der zweimal gefällten Probe zeigte, bei 97° stark auf, bräunte und zersetzte sich etwas und die niedrige Procentzahl dieser Portion (I.) an Natrium mag zum Theil hierauf beruhen (siehe unten).

Deshalb wurde bei den drei-, fünf-, siebenmal gefällten Proben die nur über Schwefelsäure getrocknete Substanz titirt und nach dem Verlust einer gleichzeitig bei 97° getrockneten Probe das Gewicht berechnet, welches die zum Titriren angewandte Probe bei 97° angenommen haben würde. Diese Verluste sind übrigens nur gering gewesen, denn II. hat 0,64 pC., III. 2,52 pC. und IV. gar nicht abgenommen.

Nr. des Versuchs	Wievielmalige Fällung	Angewandte Substanz umgerechnet	Gefunden		Durchschnitt pC.
			Na	pC.	
I. a.	2		0,06533	6,98	6,93
b.		0,9358	0,06452	6,89	
c.			0,06492	6,93	
II. a.	3	0,6320	0,04923	7,78	7,79
b.		0,6255	0,04927	7,86	
c.		1,2977	0,10032	7,79	
III. a.	5	0,4986	0,03571	7,16	7,15
b.		0,6943	0,05045	7,26	
c.		1,2416	0,08725	7,03	
IV. a.	7	1,9508	0,12221	6,26	6,25
b.		0,5216	0,08300	6,32	
c.		1,3668	0,08427	6,18	

Es ergibt sich also ein Natriumgehalt von 6 bis 8 pC., und zwar etwas verschieden je nach der Anzahl der Fällungen. Es folgt daraus erstens, daß der Rohrzucker viel mehr Natrium und zwar doppelt soviel wie des an die Stärke, folglich nach den oben auseinandergesetzten Principien, daß sein Moleculargewicht viel kleiner als dasjenige der Stärke ist. Ferner folgt aber auch aus den Zahlen, daß das Rohrzuckernatrium bei Gegenwart von Wasser und Alkohol viel weniger zersetzlich *) ist als das Stärkenatrium, bei welchem sich der Natriumgehalt von 4,52 pC. auf 1,40 pC. je nach der Anzahl der Fällungen verminderte. Die Formel $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ verlangt 6,32 pC. Natrium, hiergegen ist also zu viel gefunden, wenn man nicht unwahrscheinlicherweise annehmen will, daß erst bei siebenmaligem Füllen die Verbindung rein wird. Es sind diese Zahlen etwas größer als die

*) Siehe auch J. Thomsen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 14, 1650.

von Brendecke und von Soubeiran für die gleiche Verbindung gefundenen, denn Brendecke erhielt 6,08 pC. Na (8,2 pC. Na_2O), Soubeiran 5,47 pC. Na (7,38 pC. Na_2O).

III. Amylodextrin.

Für den Zweck, die Moleculargröße von Stärkederivaten zu bestimmen, schien dieser Körper besondere Vortheile zu bieten, denn augenscheinlich steht das Amylodextrin zwischen Stärke und Maltose und es waren Resultate zu erwarten zwischen den von uns mit der Stärke und den von Herzfeld mit der Maltose erhaltenen. Dabei schien das Amylodextrin durch seine krystallinische Form Garantie der Reinheit zu bieten *). Genau nach den Vorschriften von Nägeli haben wir deshalb das Amylodextrin auf folgende Weise darzustellen gesucht. 1000 g Kartoffelstärke wurden mit 6 l verdünnter Salzsäure 12 pC. HCl enthaltend, angesetzt und täglich durchgeschüttelt. Die dabei eintretenden Veränderungen, die Reactionen mit Jod u. s. w. entsprachen vollständig den Nägeli'schen Angaben. Nach 8 Wochen zeigten die Stärkekörner auf Zusatz von reinem Jod und Wasser eine vollständig gleichmäßige gelbe Färbung und hielten wir deshalb die Umsetzung für beendet.

Die Flüssigkeit wurde abgegossen, der Rückstand mit Wasser, schliesslich mit Alkohol so lange durch Decantiren ausgewaschen, bis sich in einer durch Kochen mit Wasser erhaltenen Lösung kein Chlor mehr nachweisen liess. Die so gewonnene Masse bildete nach dem Trocknen ein schön weisses feines Pulver, welches unter dem Mikroskop die ursprünglichen Stärkeformen und im polarisirten Licht das bekannte schwarze Kreuz sehr schön zeigte.

*) W. Nägeli, Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig 1874; siehe auch diese Annalen **173**, 218.

Nach dem Lösen in kochendem Wasser und Filtriren zeigten sich, als wir nach Nägeli's Angabe die Lösung gefrieren ließen, zwar nach dem Aufthauen äußerst kleine Sphärokrystalle, dieselben besaßen aber nie eine irgend nennenswerthe Einwirkung auf das polarisirte Licht. Wir haben dann das Ausfrieren unter den verschiedensten Bedingungen, ganz plötzlich bei -15° , allmähig bei -2 bis 3° , aus concentrirter und aus verdünnter Lösung, mit Zusätzen von etwas Dextrin, Traubenzucker oder Glycerin vor sich gehen lassen, aber das Resultat blieb stets dasselbe. Endlich versuchten wir es mit der Drechsel'schen Alkoholdiffusion, indem wir 20 g rohes Amylodextrin in 50 ccm Wasser gelöst erkalten ließen, wodurch sich ziemlich viel ausschied, filtrirten und die abfiltrirte Lösung in einen Pergamentpapierdialysator brachten, der in einem größeren Gefäß mit Alkohol stand. Nach vollendeter Diffusion fanden sich in der ursprünglich wässrigen Lösung Sphärokrystalle, die bei einer 600 fachen Vergrößerung bei ihrer etwas ovalen Gestalt einen Querdurchmesser von 3 bis 4 mm, einen Längsdurchmesser bis zu 5 mm, umgerechnet also eine wirkliche Gröfse von 0,005 bis 0,006 mm, resp. 0,0083 mm besaßen. Die meisten dieser Scheibchen zeigten deutliche, aber immerhin noch sehr schwache Polarisation. Wir versuchten das so gewonnene Product umzukrystallisiren, in der Hoffnung, die Kryställchen dadurch vergrößern und damit die Polarisationsfähigkeit verstärken zu können, jedoch vergeblich, denn nach dem Ausfrieren war von einer Polarisation wieder nichts zu merken. Ungeachtet der nur theilweisen Uebereinstimmung mit Nägeli's Beschreibung haben wir das Product in Arbeit genommen und zu dem Zweck sowohl mit dem Rohproduct, als auch mit verschiedenen daraus hergestellten anderen die Natriumverbindungen hergestellt, indem wir je 10 g mit 30 ccm Wasser, im Mörser

zerrieben, 1 g Natrium als Alkoholat hinzufügten, mit Alkohol fällten, wieder in Wasser lösten, zum zweitenmale fällten u. s. w.

In der folgenden Tabelle bezeichnet :

- 1) Das Rohproduct.
- 2) Das Rohproduct in heißem Wasser gelöst und durch Ausfrieren das Amylodextrin wieder abgeschieden.
- 3) Rohproduct in heißem Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt.
- 4) 200 g Rohproduct in 800 ccm Wasser bei 70° gelöst und filtrirt. Hierbei schied sich wieder sehr viel aus (siehe IV). Das Filtrat wurde etwas eingedampft und mit Alkohol gefällt, wodurch wir circa 45 g Product erhielten.
- 5) Filtrationsrückstand von 3.

Bei der Analyse wurde die Substanz nur kurz über Schwefelsäure getrocknet, titrirt, in einer gleichzeitig in den Wassertrockenschrank gebrachten Probe die Feuchtigkeit bestimmt und hiernach die in der feuchten Probe gefundenen Natriumprocente auf Trockensubstanz umgerechnet *).

*) Vielleicht ist dies Umrechnen nicht richtig, indem das bei 100° ausgetriebene möglicherweise, wie z. B. in den Versuchen von Hönig und Rosenfeld (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 871; **12**, 75), nicht hygroskopisches, sondern durch Zersetzung der Substanz hervorgegangenes Wasser ist.

Während Stärkenatrium sich beim Erhitzen auf 97° kaum gelblich färbt, findet dies beim Rohrzuckernatrium in geringerem, beim Amylodextrinnatrium, Inulinnatrium und Dextrinnatrium, ähnlich wie in den Versuchen von Hönig und Rosenfeld, in hohem Maße und ebenfalls, wenn auch langsamer, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, und hiermit Hand in Hand geht eine Verminderung der Alkalität bis endlich zur fast neutralen Reaction. Als das Amylodextrinnatrium aus dem Rohproduct (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **13**, 196) drei Stunden bei 97° getrocknet war, hielt es nach dem Resultate der Titrirung 3,43 und 3,63 pC. Na, nach 8 stündigem Trocknen bei 100° im Vacuum 1,20 und 1,24 pC. Na, nach 48-stündigem Trocknen bei 97° war die Alkalität kaum zu bestimmen. Es findet also in höherer Temperatur eine innere Säurebildung und Sättigung des vorhandenen Alkali's statt, ähnlich wie dies von den Alkaliverbindungen der Zuckerarten bekannt ist, welche sich leicht unter Bildung von Glucinsäure u. s. w., sowie besonders des Peligot'schen Saccharins zer-

1. 0,9905 g Substanz gaben 0,03852 Na = 3,88 pC.
 0,8300 g " " 0,03205 Na = 3,86 pC.
 4,5065 g " " 0,2743 H₂O = 6,08 pC. H₂O.
 Also wasserfreie Substanz 4,12 pC. Na
2. 0,6761 g Substanz gaben 0,05032 Na = 7,44 pC.
 0,8824 g " " 0,06343 Na = 7,19 pC.
 1,2762 g " " 0,0938 H₂O = 7,35 pC.
 Hiernach auf wasserfreie Substanz umgerechnet 7,89 pC. Na.
3. 0,9465 g Substanz gaben 0,05615 Na = 5,93 pC.
 0,7447 g " " 0,04319 Na = 5,80 pC.
 0,6112 g " " 0,0184 H₂O = 3,01 pC.
 Hiernach umgerechnet 6,04 pC. Na.
4. a. 0,6388 g Substanz gaben 0,03282 Na = 5,14 pC.
 1,562 g " " 0,05434 Na = 5,14 pC.
 0,5474 g " " 0,1012 H₂O = 18,48 pC.
 b. 0,7508 g " " 0,04299 Na = 5,72 pC.
 1,0220 g " " 0,05787 Na = 5,66 pC.
 0,5876 g " " 0,0729 H₂O = 12,37 pC.
 Hiernach umgerechnet 6,48 pC. Na.
5. 0,6862 g Substanz gaben 0,04168 Na = 6,08 pC.
 1,0508 g " " 0,06397 Na = 6,09 pC.
 0,4217 g " " 0,0258 H₂O = 6,11 pC.
 Hiernach umgerechnet 6,48 pC. Na.

setzen, welche letzteres, wie besonders aus Scheibler's (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **18**, 2212) Untersuchungen hervorgeht, ebenfalls eine mit deutlich sauren Eigenschaften begabte Substanz ist. Stärkenatrium dagegen braucht stets gleiche Mengen Säure zur Sättigung, sei es nur über Schwefelsäure getrocknet und auf Trockensubstanz bei 97° umgerechnet, sei es wirklich auf 97° erhitzt gewesen, wie unter anderem folgende Zahlen es beweisen:

- a. Ueber Schwefelsäure getrocknet :
 1,2236 g Substanz gaben 0,03919 Na = 3,20 pC.
 1,2992 g " " 0,04118 Na = 3,22 pC.
 Wasserverlust bei 97° :
 1,3968 g Substanz gaben 0,0937 H₂O = 6,7 pC.
 Danach umgerechnet 3,44 pC. Na.
- b. Bei 97° getrocknet :
 0,3731 g Substanz gaben 0,01297 Na = 3,48 pC.
 0,9600 g " " 0,03327 Na = 3,46 pC.

Diese Resultate differiren von denen, welche mit der Stärke erhalten waren, sehr beträchtlich, denn sie bewegen sich zwischen 6,84 und 7,89 pC. Natrium, während Stärke im Durchschnitt 3,43 pC. Natrium aufnimmt. Nähere Uebereinstimmung mit letzterer Zahl zeigt nur die Natriumverbindung des ganz rohen Amylodextrins, letzteres möchte also der Stärke wohl noch ziemlich nahe stehen; die aus demselben durch Auflösen, Gefrieren u. s. w. gewonnenen Producte werden dagegen eine bedeutend einfachere Zusammensetzung haben, und die Zahlen deuten an, daß besonders das durch Gefrieren gewonnene Amylodextrin (siehe I.) eine Zusammensetzung besitzt, welche mit derjenigen des Dextrins (siehe unten) fast übereinkommt.

IV. Dextrin.

Aus Kartoffelstärke wurde nach O'Sullivan's Vorschrift β -Dextrin erhalten, indem eine Mischung von 300 g Stärke und 5 l kochendem Wasser nach dem Erkalten auf 65° mit einem Auszug von 40 g Malz behandelt wurde. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 60 bis 70° trat keine rothe Reaction mit Jod mehr ein und es wurde aus der filtrirten und eingedampften Lösung mit Alkohol das Dextrin gefällt, mit neuem Alkohol bis zum Zähwerden behandelt und darauf zweimal in wenig Wasser wieder gelöst, mit Alkohol gefällt und mit Aether trocken gerieben. Ueber Schwefelsäure wurde es erst gummiartig, dann hart und brüchig. Ausbeute war 85 g.

Die Darstellungsweise der Alkaliverbindungen war analog den früheren. Man erhält eine fadenziehende, seideglänzende Masse, die sich nur mit absolutem Alkohol vollständig trocken reiben läßt. Die Verbindungen sind sehr zersetzlich, denn schon bei 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure färbten

sie sich gelblich, beim Trocknen bei 97° rasch dunkelbraun.

A. Natriumverbindung.

0,8551 g Substanz gaben 0,05805 Na = 6,79 pC.

1,5115 g " " 0,10275 Na = 6,79 pC.

1,1431 g " " 0,1335 H₂O = 11,68 pC.

Hiernach umgerechnet 7,70 pC. Na.

0,7345 g Substanz gaben 0,04780 Na = 6,51 pC.

1,2643 g " " 0,08251 Na = 6,53 pC.

1,0320 g " " 0,01536 H₂O = 14,9 pC.

Hiernach umgerechnet 7,68 pC. Na.

1,2560 g Substanz gaben 0,08531 Na = 6,79 pC.

0,9815 g " " 0,06384 Na = 6,85 pC.

0,9699 g " " 0,1192 H₂O = 12,30 pC.

Hiernach umgerechnet 7,77 pC. Na.

Von der bei 97° getrockneten Masse machten wir eine Titration direct (a), eine nach vorherigem Veraschen *) der Substanz, um etwa gebildete organische Säure zu zerstören (b).

a. 0,8688 g Substanz gaben 0,01085 Na = 2,92 pC.

b. 0,7342 g " " 0,04854 Na = 6,60 pC.

Also ist bedeutende innere Säurebildung eingetreten.

Kohlensäurebestimmung **) :

2,6000 g Substanz gaben 0,0160 CO₂ = 0,61 pC.

2,5846 g " " 0,0121 CO₂ = 0,47 pC.

Im Durchschnitt auf wasserfreie Substanz umgerechnet 0,61 pC.

*) Das Veraschen muß in einer verhältnismäßig geräumigen offenen Platinschale vorgenommen werden, da die Verbindung beim Verkohlen sehr stark aufschwillt, wobei sich geringe Verluste kaum vermeiden lassen.

**) Um die in der nur über Schwefelsäure getrockneten Substanz zurückgehaltenen Spuren Alkohol und Aether hierbei zurückzuhalten, wurde vor die Absorptionsapparate ein Kugelapparat mit concentrirter Schwefelsäure eingeschaltet, dessen Inhalt sich braun färbte.

B. *Dextrinkalium.*

Auf analoge Weise abgestellt geben die Producte von vier Bereitungen folgende Zahlen :

- 0,8414 g Substanz gaben 0,09857 K = 11,71 pC.
- 0,8582 g " " 0,09987 K = 11,64 pC.
- 1,2052 g " " 0,0423 H₂O = 3,43 pC.

Hiernach umgerechnet 12,09 pC. K.

- 1,7818 g Substanz gaben 0,21538 K = 12,08 pC.
- 1,5534 g " " 0,18703 K = 12,04 pC.
- 1,2475 g " " 0,0964 H₂O = 7,73 pC.

Hiernach umgerechnet 13,07 pC. K.

- 1,3385 g Substanz gaben 0,14993 K = 11,20 pC.
- 1,2379 g " " 0,14119 K = 11,40 pC.
- 1,0804 g " " 0,1142 H₂O = 10,57 pC.

Hiernach umgerechnet 12,63 pC. K.

- 1,0878 g Substanz gaben 0,12356 K = 11,36 pC.
- 0,8464 g " " 0,09719 K = 11,48 pC.
- 0,9333 g " " 0,0736 H₂O = 7,89 pC.

Hiernach umgerechnet 12,53 pC. K.

Das Mittel aus den vier Bestimmungen beträgt 12,58 pC. K. Zur Kohlensäurebestimmung diente ein Gemenge der zur Kaliumbestimmung verwendeten Proben :

- 2,8920 g Substanz gaben 0,0267 CO₂ = 0,92 pC.
- 2,2814 g " " 0,0193 CO₂ = 0,84 pC.

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet 0,94 pC.

Schwer ist es, aus diesen Resultaten eine annehmbare Formel zu berechnen, am besten stimmt das Resultat der Alkalibestimmungen in der *nur über Schwefelsäure getrockneten Substanz* mit einer 12 At. Kohlenstoff haltenden Formel.

	Berechnet nach C ₁₂ H ₁₈ O ₁₀ M	Gefunden	
		über Schwe- felsäure getrocknet	auf Trocken- substanz berechnet
Natriumverbindung	6,65	6,71	7,74
Kaliumverbindung	10,80	11,61	12,58.

Möglicherweise ist etwas Dextrose, welche als Natriumverbindung 11,4 pC. Na, als Kaliumverbindung 17,9 pC. K enthält, beigemischt gewesen.

Auf jeden Fall aber zeigt sich der grofse Unterschied im Gehalt der Dextrin- und der Stärkeverbindungen einerseits und der Dextrin- und der Dextroseverbindungen andererseits; es folgt daraus, dafs die einfache Formel $C_6H_{10}O_5$ für das Dextrin nicht anwendbar ist, und einstweilen behält man wohl am besten die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche auch von anderen Seiten aufgestellt ist, als die wahrscheinlichste bei.

V. Inulin.

Das käufliche Inulin löste sich in Wasser mit etwas gelblicher Farbe und wurde vor dem Gebrauch durch einmaliges Ausfrieren und Füllen mit Alkohol gereinigt. Wie Dragendorff*) anführt, sind schon von Braconnot, Parnell, Crookwit, Mulder, Berzelius, Sachs u. A. Beobachtungen über die Einwirkung von Alkalien auf Inulin gemacht. Er selbst hat die betreffenden Verbindungen dargestellt, aber sehr verschiedene Resultate erhalten. So fand er 10,95 bis 28,4 pC. K_2O im Inulinkalium, und in einer Inulinnatriumprobe 20,89 pC. Na_2O . Die hohen Zahlen sind wohl dadurch erhalten, dafs ein Ueberschufs von Alkali, wie bei den Stärkeverbindungen gezeigt ist, nur durch zweimaliges Füllen und sorgfältiges Auswaschen beseitigt werden kann, während Dragendorff den durch Alkohol bewirkten Niederschlag direct analysirte. Uebrigens mißt Dragendorff den von ihm aufgestellten Formeln $(C_6H_9NaO_5)_2 + Na_2O + 2H_2O$ oder $C_6H_9NaO_5 + H_2O$ selbst keinen grofsen Werth bei.

A. Inulinnatrium.

Bei der Darstellung des Inulinnatriums mufs man, um sich

*) Dragendorff, Materialien, S. 121.

vor Verlusten zu schützen, mit möglichst geringen Mengen Wasser operiren. Die Verbindung ist weniger zersetzlich als Dextrinnatrium, denn sie blieb beim Stehen über Schwefelsäure völlig weifs *); beim Trocknen bei 97° läßt sie jedoch eine bemerkenswerthe innere Sättigung erkennen, was aus nachfolgenden Zahlen hervorgeht.

Bei 97° getrocknet und direct titirt gaben

0,9727 g Substanz 0,04281 Na = 4,40 pC.,

nach vorherigem Veraschen titirt gaben dagegen

0,3482 g Substanz 0,02333 Na = 6,69 pC.

Die weiteren Alkalibestimmungen wurden daher wieder in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

0,6287 g Substanz gaben 0,04033 Na = 6,41 pC.

0,8595 g " " 0,05524 Na = 6,42 pC.

0,7986 g " " 0,0468 H₂O = 5,86 pC.

Hiernach umgerechnet 6,80 pC. Na.

0,5258 g Substanz gaben 0,03219 Na = 6,12 pC.

0,9869 g " " 0,05976 Na = 6,06 pC.

1,1082 g " " 0,1130 H₂O = 10,21 pC.

Hiernach umgerechnet 6,75 pC. Na.

Kohlensäurebestimmung :

2,9721 g Substanz gaben 0,0049 CO₂ = 0,17 pC.

2,6407 g " " 0,0041 CO₂ = 0,15 pC.

Zur Verbrennung wurde das Product bei 97° getrocknet.

I. 0,2320 g Substanz gaben 0,3429 CO₂ und 0,1288 H₂O.

II. 0,5703 g " " 0,8472 " " 0,3089 "

III. 0,4308 g " " 0,02583 Na und 10,21 pC. Wasserverlust.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₈ H ₁₉ O ₁₀ Na	C ₁₈ H ₂₁ O ₁₁ Na	I.	II.
C	41,62	39,56	40,43	40,51
H	5,49	5,77	6,16	6,02
Na	6,65	6,32	6,67.	

*) Jetzt, d. h. nach circa 6 Monaten, ist sie in einem Glase aufbewahrt braun und weich geworden.

B. *Inulinkalium.*

Zur Bereitung diente (a) Inulin von derselben Portion, welche zum Inulinnatrium angewandt war, doch hatte sich diese etwas durch Feuchtigkeit zersetzt und war deshalb vorher noch einmal in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt worden.

Ferner wurde (b) Inulin, welches aus früh geernteten Knollen von *Helianthus tuberosus* gewonnen war, hierzu verwendet. Die erhaltenen Producte waren ziemlich stark gefärbt.

Die Probe (a) gab folgende Resultate :

1. 0,6364 g Substanz gaben 0,07435 K = 11,68 pC.
 0,9224 g " " 0,10746 K = 11,65 pC.
 0,4322 g " " 0,0308 H₂O = 7,13 pC.

Hiernach umgerechnet 12,56 pC. K.

2. 0,6945 g Substanz gaben 0 08109 K = 11,61 pC.
 1,5663 g " " 0,18411 K = 11,75 pC.
 0,3760 g " " 0,0263 H₂O = 7,0 pC.

Hiernach umgerechnet 12,56 pC. K.

Kohlensäurebestimmung :

- 2,0827 g Substanz gaben 0,0131 CO₂ = 0,63 pC.
 2,1415 g " " 0,0125 CO₂ = 0,58 pC.

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet 0,64 pC.

Die Probe (b) dagegen :

- 0,8443 g Substanz gaben 0,10700 K = 12,67 pC.
 0,9123 g " " 0,11666 K = 12,78 pC.
 1,3159 g " " 0,0988 H₂O = 7,5 pC.

Hiernach umgerechnet 13,75 pC. K.

Diese Proben enthielten also auffällig viel Kalium im Vergleich mit den Resultaten der Natriumverbindung, und es ist möglich, dafs das angewandte Material die Schuld daran trägt; denn sowohl in Inulin aus *Helianthus*, als auch in etwas verändertem Inulin kann mehr oder weniger des ersten Umwandlungsproducts desselben, des Lävulins, vorhanden sein, und speciell in dem Producte (b) ist die Gegenwart des letz-

teren fast unausbleiblich, da das Lävulin in grossen Mengen in der genannten Knolle stets vorhanden ist, während das Inulin überhaupt nur in ziemlich früher Vegetationszeit darin sich findet und bald durch Lävulin ersetzt wird. Auf Grund der Natriumverbindung, welche mit unverändertem Inulin hergestellt war, glauben wir jedoch dem Inulin, unter den mehrfach erwähnten allgemeinen Reserven, die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ (eventuell mit etwas Wasser) zuschreiben zu können, während sich aus den Kaliumbestimmungen eine noch kleinere Formel ergeben würde.

Auf jeden Fall zeigt sich eine sehr auffallende Differenz zwischen den Alkaliverbindungen des Inulins und der Stärke, und aus den Eingangs dieser Arbeit entwickelten Gründen zwischen den Moleculargrößen der genannten beiden Kohlehydrate. Man darf deshalb nicht Inulin und Stärke, wie dies vielfach geschehen ist, in Parallele stellen. Man muß sie vielmehr als Körper verschiedener Ordnung auseinanderhalten *), und dies Resultat steht im Einklange mit dem aus sonstigen Beobachtungen und Umsetzungen der genannten beiden Körper zu ziehenden Schlüsse, wonach das Inulin dem daraus sich bildenden Zucker, der Lävulose, sehr viel näher steht, als die Stärke der sich schliesslich aus ihr bildenden Dextrose.

Rückblick.

Die Resultate von vorliegender Arbeit lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen :

1) Ein Urtheil über die Moleculargröße der Körper der Stärkereihe läßt sich mit Hülfe der Alkaliverbindungen dieser Kohlehydrate gewinnen, doch sind die von uns gefundenen Formeln aus den oben dargelegten Gründen vielleicht nicht völlig genau, vielleicht auch nur als Minimalgrößen zu betrachten.

*) Vgl. Dieck und Tollens, diese Annalen 198, 246.

2) Der Stärke kommt unter obigen Reserven die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ oder $C_{24}H_{42}O_{21}$ zu, welche vier alte Stärkegruppen $C_6H_{10}O_5$ umfasst.

3) Die Formel des Rohrzuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ wird durch die auch von uns gefundene Zusammensetzung seiner Natriumverbindung bestätigt.

4) Das Inulin besitzt eine Formel mit 12 Atomen Kohlenstoff, d. h. $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, und eine Parallelstellung derselben mit der Stärke ist daher unhaltbar.

5) Dextrin hat weniger stimmende Resultate ergeben, doch folgt aus den erhaltenen Zahlen, dass die Moleculargröße des Dextrins viel geringer ist als diejenige der Stärke und sich mehr derjenigen der Zuckerarten und des Inulins nähert.

6) Amylodextrinnatrium aus rohem Amylodextrin hat Zahlen ergeben, welche sich denen der entsprechenden Stärkeverbindungen nähern. Durch Ausfrieren, Ausfällen und andere Manipulationen gewonnene Amylodextrine haben dagegen Zahlen geliefert, welche mehr oder weniger mit denen des Dextrins, des Inulins, des Rohrzuckers übereinstimmen.

Göttingen, agricultur-chemisches Laboratorium, August 1881.