

trägt 3.2 g. Der Niederschlag A, der einen sehr unscharfen Schmp. (124—148°) zeigt, wird in 70 ccm siedendem Aceton gelöst, dann auf etwa 30—32° abgekühlt und noch warm filtriert: Krystallisation C, Filtrat D.

Die Krystallisation C schmilzt nach dem Trocknen von etwa 148—156°. Wird sie noch einige Male aus kochendem Aceton umgelöst, so steigt der Schmelzpunkt schließlich bis auf 160°, der für β -Cholesterin charakteristisch ist. Die Substanz bildet dünne, ziemlich breite Prismen von außerordentlich lebhaftem Glanz. Wird eine Probe davon mit etwas β -Cholesterin vermischt und der Schmelzpunkt bestimmt, so findet keine Depression statt, so daß an der Identität der beiden Produkte nicht zu zweifeln ist.

Aus den Filtraten B und D läßt sich noch eine kleine Menge β -Cholesterin abscheiden, hauptsächlich sind in ihnen indessen andere Substanzen enthalten, die vorläufig in sicher reinem Zustande nicht isoliert werden konnten. Der Schmelzpunkt dieser Substanzen liegt gewöhnlich zwischen 122° und 127°, doch wurden auch Proben erhalten, die bei 122° schmolzen, dann wieder fest wurden und erst gegen 137° zum zweiten Male schmolzen. Vermutlich handelt es sich um Gemische von β -Cholesterin, β -Cholestanol und vielleicht auch Cholesterin, doch sei diese Vermutung vorläufig nur mit allem Vorbehalt geäußert. Es soll die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, hierüber Klarheit zu schaffen.

49. Leonhard Wacker: Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Molekulargröße¹⁾ von Kohlehydraten.

(Qualitativer Nachweis von Aldehyden, Alkoholen und Kohlehydraten.)

(Eingegangen am 20. Januar 1908.)

p-Phenylhydrazinsulfosäure und andere Hydrazine besitzen die Eigenschaft, sich mit Aldehyden²⁾ und Alkoholen der aliphatischen Reihe in wäßriger Lösung oder Suspension bei Luftzutritt und Gegenwart eines Überschusses von Ätzalkalilauge zu intensiv roten, leicht löslichen Farbstoffen zu kondensieren. Da die Nuancen dieser Farbstoffe bei Verwendung der verschiedenartigsten Kohlehydrate sehr

¹⁾ Vergl. I. Traube, diese Berichte **30**, 272 [1897].

²⁾ Eine ähnliche Reaktion auf Aldehyde beschrieben E. Fischer und Penzoldt, diese Berichte **16**, 657 [1883].

wenig variieren, so können die erhaltenen Färbungen bezüglich ihrer Stärke verglichen werden. Bei diesem Vergleiche von analog konstituierten Verbindungen haben sich folgende Gesetzmäßigkeiten ergeben:

Die Intensität der Farbe molekularer Mengen ist konstant, d. h. die Farbstärke nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Größe des Molekulargewichts, d. h. die hochmolekularen Verbindungen reagieren langsamer, und ferner die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration, oder die konzentrierteren Lösungen ein und derselben Substanz färben sich rascher.

Je nachdem die Reaktion gegenüber Substanzreihen verschiedener chemischer Konstitution mehr oder weniger empfindlich ist, kann man vier Körperklassen unterscheiden:

1. Erfolgt die Rotfärbung sofort, so sind niedrig molekulare Aldehyde wie Form- und Acetaldehyd vorhanden. Die Reaktion ist von außerordentlicher Schärfe, und man kann solche Aldehyde in

$\frac{1}{20\ 000-30\ 000}$ einer Normallösung nachweisen. Beim Stehen wird die Färbung infolge einer Autoxydation stärker.

2. Mehrwertige Alkohole und Kohlehydrate¹⁾ sind gegenüber dem Reagens gleichfalls sehr empfindlich, da derartige Substanzen noch in Verdünnungen von $\frac{1}{2000}$ deutlich nachweisbar sind. Die Rotfärbung tritt bei dieser Gruppe nicht sofort ein, sondern je nach der Molekulargröße nach Ablauf von beispielsweise 15 Minuten, und auch sie wird durch Autoxydation allmählich stärker.

3. Eine weitere, hierher gehörige Abteilung ist diejenige der primären, einwertigen Alkohole. Die Empfindlichkeitsgrenze ist bei einer Konzentration von $\frac{1}{200}$.

4. In stärkerer Konzentration erzielt man noch Rotfärbungen mit Substanzen wie Aceton, Milchsäure, Citronensäure. Auch Harn und Eiweißkörper verhalten sich ähnlich. Die letzteren dürften, soweit sie Kohlehydratgruppen enthalten, unter Nr. 2 zu zählen sein. Da die Eiweißkörper sehr hochmolekular sind, erscheint natürlich die Reaktion weniger empfindlich.

Die eingangs erwähnten Gesetzmäßigkeiten konnten bis jetzt für die Gruppe 2 und 3 mit Sicherheit nachgewiesen werden, insbesondere war es interessant, für die mehrwertigen Alkohole und Kohlehydrate

¹⁾ Unter diese Gruppe fallen auch jene Substanzen, welche zwei oder mehrere Alkoholradikale enthalten, z. B. Weinsäure.

bekannter Molekulargröße die Beziehung zwischen Farbstoffbildung und Molekulargewicht zu konstatieren. Nach Festlegung dieser Gesetzmäßigkeit ist es selbstverständlich, die Methode zur Bestimmung des Moleküls solcher Glieder dieser Reihe zu benutzen, deren Molekulargewicht bisher nicht ermittelt werden konnte, da unsere Methoden unzureichend sind. Da die Kohlehydrate und Pentosane bekanntlich als Multipla von Hexosen bzw. Pentosen oder auch als Multipla von Disacchariden aufgefaßt werden können, wird die Aufgabe der colorimetrischen Ermittlung des Molekulargewichts um so einfacher und sicherer, je größer das Molekül der zugrunde gelegten Einheit ist.

Ein Hilfsmittel, um die so erhaltene Molekulargröße zu kontrollieren, hat man in dem Abbau der betreffenden Substanz. Die Kohlehydrate lassen sich ja zu einfachen Hexosen, die Pentosane zu Pentosen abbauen. Es erübrigt dann nur herauszufinden, wie viel Mal die Farbstärke einer abgebauten Quantität gegenüber der gleichen Menge unveränderter Substanz zugenommen hat, um die Zahl kennen zu lernen, mit der das Hexose- bzw. Pentosemolekül multipliziert werden muß, um das gesuchte Molekulargewicht zu erhalten. Diese Zahl soll als »Inversionsquotient« bezeichnet werden.

Ausführung der Reaktion.

Zum einfachen, qualitativen Nachweis suspendiert man *p*-Phenylhydrazin-sulfosäure in beliebiger Quantität in Wasser, setzt die zu untersuchende Substanz oder Lösung und starke Natronlauge hinzu und läßt sie einige Zeit ruhig stehen. Es tritt dann, von oben her, eine Rotfärbung ein.

Für die colorimetrische Molekulargewichtsbestimmung (oder quantitativ-colorimetrische Bestimmung) wird jeweils eine Quantität von 0.25 g Phenylhydrazinsulfosäure¹⁾ (rein) in eine Serie von Pulvergläsern mit gleich weiter Öffnung (sogen. 200-g-Gläser) eingewogen, dazu gibt man die zu untersuchende Substanz gelöst oder suspendiert in 100 ccm destilliertem Wasser und setzt sogleich 15 ccm Natronlauge von 33% NaOH-Gehalt hinzu. Man läßt nach erfolgter Lösung ruhig stehen und vergleicht die auftretenden Färbungen nach Ablauf von 10—12 Stunden²⁾, da unlösliche Verbindungen, wie z. B. Stärke oder Glykogen, langsam reagieren.

¹⁾ Die erforderlichen Chemikalien stammen fast ausnahmslos von Kahlbaum-Berlin.

²⁾ Da zur Winterszeit die Beurteilung nach 10 Stunden nicht gut durchführbar ist, konnte sie meist nur nach 4—5 oder 20 Stunden erfolgen. Über Nacht wurden die Gläser dann mit einer Papierkappe versehen, da die dünnen Lösungen ²⁾/₂₀₀₀ sich nach längerer Zeit entfärben.

Jeder Versuchsreihe wird ein Kontrollansatz beigelegt, bestehend aus 0.25 g Phenylhydrazinsulfosäure, 100 ccm destilliertem Wasser und 15 ccm Natronlauge von 33%. Derselbe darf sich durch Antoxydation zwar gelblich, nicht aber rot färben. Es hat sich wiederholt ereignet, daß sämtliche Ansätze, darunter auch der sogen. Kontrollansatz, gleichmäßig rot wurden. Als Ursache dieser Erscheinung wurden die Dämpfe von Chemikalien wie Formaldehyd erkannt, welche sich in geringer Menge in der Atmosphäre befanden, in welcher die Ansätze aufbewahrt wurden. Bei der Empfindlichkeit der Reaktion ist also auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen.

Die Menge der Phenylhydrazinsulfosäure kann für die quantitative Bestimmung innerhalb weiter Grenzen variiert werden, so lange das Hydrazin im Überschuß zur Anwendung kommt. Zur Herstellung der zum Teil sehr erheblichen Verdünnungen wurden größere Quantitäten abgewogen, die durch destilliertes Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellt wurden.

Zum Vergleiche der Endreaktion nach erfolgter Rotfärbung gießt man die Lösungen in die Röhren eines colorimetrischen Apparates oder in gleichweite Reagensgläser, da die Beurteilung in längerer Schicht die Unterscheidung erleichtert. Bei der Ermittlung des Molekulargewichts hochmolekularer Kohlehydrate benutzt man Maltose oder Lactose als Vergleichsunterlage, da die Farbnuancen der Hexosen etwas blauer sind als jene der Di- und Polysaccharide. Über diesen geringen Farbunterschied kommt man natürlich nicht hinweg, wenn man die invertierten Substanzen gegen die nicht invertierten vergleichen muß.

Isolierung und Eigenschaften des Farbstoffs aus Glycerin.

10 g *p*-Phenylhydrazinsulfosäure, techn. 89-prozentig, werden in einer Reibschale mit 50 ccm Wasser zu einem feinen Brei angerührt, dann 10 ccm Glycerin, weitere 220 ccm Wasser und 100 ccm Kalilauge 1:1 hinzugegeben. Man läßt dann in einem offenen Butterglase unter zeitweiligem Umrühren 4—5 Tage an einem kühlen Orte stehen, filtriert nach Ablauf dieser Zeit die intensiv rote Lösung ab, setzt eine reichliche Menge Chlorkalium zu, bis die Flüssigkeit gesättigt ist, kühlt die Lösung gut ab, und teilt sie in verschiedene Portionen. In die letzteren rührt man langsam, unter Vermeidung von Erwärmung, starke Salzsäure ein, wodurch die Farbe von rot nach braun umschlägt und sich ein feiner Niederschlag ausscheidet. Die Niederschläge in den verschiedenen Portionen werden auf einem Filter gesammelt und der Rückstand am Tonteller getrocknet. Man erhält so ein violettees, mehr oder weniger mit Chlorkalium durchsetztes Pulver, das sich in Wasser mit gelbroter

Farbe löst. Diese Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure dunkelrot, mit Alkalilauge schön blautichig rot. Kocht man die mit Salzsäure versetzte Lösung, so wird sie unter Gasentwicklung heller, und dann tritt auf Laugezugabe keine Rotfärbung mehr ein.

Von einer Analyse dieses Farbstoffs mußte mit Rücksicht auf die schwierige Reinigung infolge der großen Löslichkeit und Zersetzlichkeit abgesehen werden.

Ein analoger Farbstoff wurde aus dem Reaktionsprodukt mit Äthylalkohol isoliert. Er zeigte im wesentlichen dieselben Eigenschaften.

Vergleichsansätze.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Verschiedenheit der Empfindlichkeit von Substanzen ungleicher chemischer Konstitution gegenüber der Phenylhydrazinsulfosäure in alkalischer Lösung.

1. Glycerin	0.0046 g in 100 ccm	$n/2000$
2. Methylalkohol	0.0160 » » » »	$n/200$
3. »	0.0230 » » » »	»
4. Amylalkohol	0.0375 » » » »	»
5. »	0.01875 » » » »	$n/400$
6. Aceton	0.0580 » » » »	$n/100$
7. Acetaldehyd	0.0022 » » » »	$n/2000$
8. Formaldehyd	0.0015 » » » »	»
9. »	0.0001 » » » »	$n/30000$
10. Weinsäure	0.0084 » » » »	$n/2000$
11. Milchsäure	0.0900 » » » »	$n/100$
12. Citronensäure	0.1050 » » » »	$n/200$
13. Kontrollansatz.		

Gleich nach Fertigstellung der Ansätze bemerkt man, daß Nr. 7 und 8 sofort rot wurden, während es bei 9, der stark verdünnten Formaldehydlösung, etwas länger dauert. Auch Nr. 1 und 2 reagieren verhältnismäßig rasch.

Nach 20-stündigem Stehen sind 7 und 8 am farbkraftigsten, dann folgen 1, 2, 9 und 10. Ansatz 3 und 4 sind etwa gleich, 5 bedeutend schwächer. Nur schwach rötlich gefärbt gegenüber dem Kontrollansatz sind Nr. 6, 11 und 12.

Methylalkohol ist gegenüber dem Äthyl- und Amylalkohol etwas zu stark gefärbt, was wahrscheinlich auf teilweiser Oxydation zu Formaldehyd beruht.

Bei den mehrwertigen Alkoholen und Kohlehydraten tritt deutlich hervor, daß die Farbstärke molekularer Mengen gleich groß ist.

1. Glycerin ¹⁾	0.0046 g in 100 ccm	n_{2000}°
2. Mannit	0.0092 » » » » »	»
3. Arabinose	0.0075 » » » » »	»
4. »	0.0150 » » » » »	n_{1000}°
5. Traubenzucker ²⁾	0.0090 » » » » »	n_{2000}°
6. Mannose	0.0090 » » » » »	»
7. Lävulose	0.0090 » » » » »	»
8. Galaktose	0.0090 » » » » »	»
9. Maltose (1 aq)	0.0180 » » » » »	»
10. » »	0.0360 » » » » »	n_{1000}°
11. Rohrzucker	0.0171 » » » » »	n_{2000}°
12. Michzucker (1 aq)	0.0180 » » » » »	»
13. Kontrollansatz.		

Bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration sei auf das bereits Gesagte verwiesen.

Nach ca. 4¹/₂—5-stündigem Stehen bemerkt man:

- Ansätze 1, 3, 5, 6, 7 und 8 sind gleich stark und blutrot, Ansatz 2 etwas stärker,
 » 9, 11 und 12 unter sich gleich, jedoch schwächer wie obige Serie,
 » 4 und 10 viel kräftiger als alle übrigen, 10 schwächer als 4, 13 keine Reaktion.

Nach 20 Stunden:

- 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 11 und 12 sind etwa gleich farbstark (Nr. 2 Spur stärker, 11 Spur schwächer),
 4 und 10 bedeutend röter, Nr. 13 keine Reaktion.

Ermittlung des Inversionsquotienten.

(Zunahme der Farbstärke nach erfolgter Inversion.)

Invertiert man Lactose, Maltose oder Saccharose durch 2-stündiges Erhitzen mit 2-prozentiger Salzsäure am kochenden Wasserbad, so wird die Färbekraft mit *p*-Phenylhydrazinsulfosäure gegenüber dem Ausgangsmaterial doppelt stark, da das betreffende Disaccharid in 2 Hexosemoleküle zerfallen ist. In analoger Weise läßt sich der Zerfall in 3 Hexosemoleküle bei dem Trisaccharid »Raffinose«, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, beweisen.

¹⁾ Es empfiehlt sich, dieselbe Versuchsreihe mit der doppelten Substanzmenge anzusetzen.

²⁾ Da nach Lobry de Bruyn Lävulose, Mannose und Traubenzucker durch Lauge teilweise in einander übergeführt werden, müssen diese Zuckerarten schon aus diesem Grunde gleiche Reaktion liefern.

1. Maltose (1 aq), nicht invert.	10 ccm	einer 0.18-proz. Lösung	0.0180 g in 100 ccm	n_{2000}°
2. » » » »	20 »	» » » »	0.0360 » » » »	n_{1000}°
3. » invert.	5 »	» » » »	0.0090 » » » »	
4. » »	10 »	» » » »	0.0180 » » » »	
5. Saccharose, nicht invert.	10 »	» » » »	0.0180 » » » »	
6. » invert. ¹⁾	5 »	» » » »	0.0090 » » » »	
7. Lactose (1 aq), nicht invert.	10 »	» » » »	0.0180 » » » »	n_{2000}°
8. » » invert.	5 »	» » » »	0.0090 » » » »	
9. Raffinose (5 aq), nicht ²⁾	10 »	» » 0.297-proz.	0.0297 » » » »	n_{2000}°
10. » , invert.	3 »	» » » »	0.0089 » » » »	
11. » »	5 »	» » » »	0.01485 » » » »	
12. Kontrollansatz				n_{∞}°

Resultat nach 20 Stunden:

1 = 5 = 7 = 9 (5 etwas schwächer), d. h. äquimolekulare Mengen gaben gleiche Farbintensität,

1 = 3, 2 = 4, 5 = 6³⁾, 7 = 8, d. h. Inversionsquotient = 2,

9 = 10 (10 Spur stärker), d. h. Inversionsquotient = $\frac{0.0297}{0.0089} = 3.3$.

2 > 1⁴⁾, 2 > 3, 4 > 1, 3 = 6 = 8 = 10,

11 > 9 und 10, d. h. das Raffinosemolekül ist in mehr als 2 Hexosemoleküle zerfallen.

Ermittlung des Molekulargewichts einiger Polysaccharide.

1. Durch Vergleich mit Maltose.

1. Stärke (entfettet)	0.162 g in 100 ccm Wasser
2. Lösliche Stärke (Amylodextrin)	0.162 » » » » »
3. Erythroextrin	0.0648 » » » » »
4. Glykogen ⁵⁾	0.1620 » » » » »
5. Maltose (1 aq)	0.0180 » » » » » n_{2000}°
6. »	0.0360 » » » » » n_{1000}°
7. »	0.0540 ²⁾ » » » » » n_{667}°
8. Kontrollansatz	n_{∞}°

¹⁾ Die invert. Saccharose ist vielfach gelb gefärbt. In diesem Falle erscheint das invert. Produkt 3—4-mal so stark wie das Ausgangsmaterial. Es beruht dies wahrscheinlich auf einer weitergehenden Spaltung der Lävulose. Es muß daher sorgfältig invertiert werden.

²⁾ Das Präparat verdanke ich Herrn Prof. Dr. Neuberg.

³⁾ 360 (540) Gewichtsteile Maltose + 1 aq liefern bei der Kondensation zu Dextrin 324 (486) Teile gemäß der Allgmeinformel für Polysaccharide, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

⁴⁾ Zeichen > bedeutet: stärker als, < schwächer als.

⁵⁾ Das Glykogen stammt aus der Fabrik von Th. Schuchard, Görlitz, und ist aus Pferdeleber hergestellt.

Beurteilung nach ca. 20-stündigem Stehen:

- Ansatz 1 = 2, d. h. das Molekül des Amylodextrins hat dieselbe Größe wie das Stärkemolekül, oder aber die Stärke wurde durch die Natronlauge in lösliche Stärke übergeführt,
- » 3 = 6, oder 324¹⁾ Gewichtsteile Maltose sind äquivalent 648 Teilen Erythrodextrin,
- » 1 = 7, oder 162 Teile Stärke sind äquivalent 48.6 Gewichtsteilen Maltose oder $\frac{0.1620}{0.0486} = 3.3$, d. h. das in Lösung gegangene Molekül ist 3-mal so groß als Maltose,
- » 2 = 7, oder 162 Teile Amylodextrin sind äquivalent 48.6 Teilen Maltose,
- » 4 steht in der Mitte zwischen 5 und 6 bezüglich seiner Farbstärke. Daraus geht hervor, daß das Glykogenmolekül mindestens die doppelte Größe der löslichen Stärke besitzt.

2. Aus dem Inversionsquotienten.

Zur Inversion werden 0.162 g Erythrodextrin in 50 ccm Wasser gelöst und dazu 50 ccm Wasser gegeben, welche 7 ccm konzentrierte Salzsäure enthalten. Die Lösung wird 3 $\frac{1}{2}$ Stunden lang am kochenden Wasserbad erhitzt und nach erfolgter Inversion auf 100 ccm aufgefüllt.

Stärke wird behufs Inversion vorher mit 50 ccm Wasser verkleistert und nach dem Abkühlen, ebenso wie die lösliche Stärke, mit 0.5 ccm Speichel²⁾ einige Stunden im Brutschrank abgebaut, um dann, wie das Erythrodextrin, mit Salzsäure vollkommen invertiert zu werden.

Diese invertierten Materialien werden in Vergleich gesetzt mit derselben Menge (0.162 g) nicht invertierter Polysaccharide.

1. Erythrodextrin ³⁾	0.162	g in 100 ccm
2. Amylodextrin (lös. Stärke)	0.162	» » » »
3. Stärke (entfettet)	0.162	» » » »
4. Erythrodextrin invert. 22 ccm (von 100 ccm)	0.03564	» » » »
5. » » 25 » (» » »)	0.04050	» » » »
6. » » 28 » (» » »)	0.04536	» » » »
7. Amylodextrin » 15 » (» » »)	0.02430	» » » »
8. » » 16.6 » (» » »)	0.02689	» » » »
9. » » 18 » (» » »)	0.02916	» » » »
10. Stärke » 14.2 » (» » »)	0.02300	» » » »
11. » » 15.0 » (» » »)	0.02430	» » » »
12. » » 16.6 » (» » »)	0.02689	» » » »
13. » » 18.0 » (» » »)	0.02916	» » » »
14. » » 20.0 » (» » »)	0.03240	» » » »
15. Kontrollansatz.		

¹⁾ vergl. Fußnote 3 auf S. 272.

²⁾ Speichel gibt mit der Hydrazinsulfosäure gleichfalls eine leichte Rotfärbung infolge von Eiweiß- oder Mucingehalt. Die Menge ist so gering, daß sie das Resultat nicht beeinträchtigen kann.

³⁾ Diese Versuchsreihe wurde auch in halber Farbstärke durchgeführt.

Vergleich der Farblösungen nach Ablauf von ca. 20 Stunden:

- 1 > 2 und 3, d. h. das Erythroextrinmolekül ist kleiner als dasjenige der Stärke und der löslichen Stärke (Farbstärke umgekehrt proportional der Molekulargröße),
- 2 Spur > 3, d. h. das Amylodextrinmolekül ist etwas kleiner als das Stärkemolekül,
- 1 = 5, d. h. Inversionsquotient des Erythroextrins $\frac{0.162}{0.0405} = 4$ oder das Erythroextrin ist in 4 Hexosemoleküle zerfallen,
- 2 ungefähr = 9, d. h. Inversionsquotient des Amylodextrins $= \frac{0.162}{0.02916} = 5.55$.
- 3 = 12 oder allenfalls auch 13, d. h. Inversionsquotient der Stärke 5.55—6.03.
- 3 > 11 und 10, d. h. das Stärkemolekül, so wie es mit der Hydrazinsulfosäure in Reaktion trat, besteht aus weniger als 6.6—7 Hexosemoleküle.

Vergleich äquimolekularer Mengen von Polysacchariden auf Grundlage der vorausgegangenen Versuche.

1. Maltose (1 aq)	0.0360 g in 100 cem	n_{1000}
2. Erythroextrin	0.0486 » » » »	
3. »	0.0567 » » » »	
4. »	0.0648 » » » »	n_{1000}
5. Amylodextrin	0.0972 » » » »	»
6. Stärke	0.0972 » » » »	
7. »	0.1134 » » » »	
8. »	0.1944 » » » »	
9. Glykogen	0.1944 » » » »	
10. »	0.2124 » » » »	
11. Kontrollansatz			

Resultat nach dem Stehen über Nacht:

- 1 = 4 = 5, d. h. die angeführten Zahlen repräsentieren das Molekulargewicht der betreffenden Substanzen,
- 1 = 7 oder $\frac{0.1134}{0.0324} = 3.5$,
- 5 = 7, d. h. das Stärkemolekül ist nur wenig größer als das Amylodextrinmolekül,
- 3 = 9, d. h. $\frac{0.1944}{0.0567} = 3.43$, oder das Glykogenmolekül ist etwa 6.86 oder 7-mal größer als das Maltosemolekül,
- 8 weitaus stärker als alle übrigen.

Aus den Versuchen geht somit hervor, daß dem untersuchten Erythroextrin die Formel zukommen muß: $C_{24}H_{40}O_{20}$, und dem Amylodextrin: $C_{36}H_{60}O_{30}$. Die Stärke unterscheidet sich vielleicht vom Amylodextrin nur durch den Wassergehalt, wenigstens führt eine theoretische Erwägung zu dieser Annahme. Ich hoffe, später, auf

Grund experimenteller Unterlage, darauf zurückzukommen; auch soll der Reinheit der verwandten Materialien besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Bezüglich des Glykogens sind die Versuche gleichfalls noch nicht abgeschlossen.

Auch das unlösliche, indifferente Kohlehydrat, die »Cellulose«, reagiert mit *p*-Phenylhydrazinsulfosäure. Gießt man eine alkalische Lösung der Sulfosäure auf Filtrierpapier und exponiert der Luft, so zeigt sich bald Rotfärbung. Dieselbe Erscheinung tritt zutage, wenn man zerkleinertes Filtrierpapier¹⁾ mit Lauge und Wasser verrührt, Hydrazinsulfosäure zusetzt und einige Zeit stehen läßt, oder Cellulose ohne Lauge mit wäßriger Lösung des Hydrazins kocht, filtriert und erst dann Lauge hinzufügt.

Die Annahme, daß die Cellulosereaktion durch den Einfluß der Alkalilauge etwa auf einer Bildung von Acidcellulose²⁾ beruht, wird zweifelhaft, wenn man berücksichtigt, daß die Cellulose beim Erwärmen mit Phenylhydrazinsulfosäure allein schon eine wasserlösliche Verbindung liefert, die sich in alkalischer Lösung zu einem Farbstoff oxydiert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

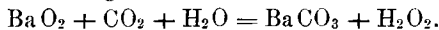
Berlin, Experim.-biolog. Abt. des Pathol. Instituts, Jan. 1908.

50. R. Wolffenstein und E. Peltner:

Über Barium-percarbonat (Bariumdioxyd-carbonat).

(Eingeg. am 21. Dezember 1907; vorgelegt in der Sitzung vom 25. November 1907 von Hrn. R. Wolffenstein.)

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Bariumdioxyd ist schon vor langer Zeit von Duprey³⁾ und Balard⁴⁾ studiert worden. Diese Forscher verfahren in der Weise, daß sie feinst gepulvertes Bariumdioxyd in Wasser, durch das ein starker Kohlensäurestrom ging, allmählich eintrugen. Die Reaktion, die dabei stattfindet, geben sie durch folgende Gleichung wieder:



Wenn man nach den Dupreyschen Angaben arbeitet, so zeigt sich in der Tat, daß bei dem Eintragen der ersten Portion Bariumdioxyd

¹⁾ Vergleichsweise habe ich auch garantiert reine Cellulose der Zellstoff-fabrik Waldhof-Mannheim mit demselben Erfolg probiert.

²⁾ Bumke und Wolffenstein, diese Berichte **32**, 2493 [1899].

³⁾ Duprey, Compt. rend. **55**, 736. ⁴⁾ Balard, l. c. **55**, 738.