Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Von

Leopold Schmid und Michael Karl Zacherl

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Nach wechselnden Vorstellungen, die man sich vom Aufbau der Polysaccharide machte, wird gegenwärtig die Auffassung von einer mizellaren Struktur von seiten K. H. Meyers und H. Marks[1] sehr stark betont. Auch Seide und Kollagen lassen sich nach Äußerung dieser Autoren zwanglos in ähnlichem Sinne deuten. Hauptvalenzverknüpfung im Kettenbau scheint nach H. Staudingers[2] zahlreichen Versuchen an Zellulose und Polyoxymethylenen vorzuliegen. Um so auffälliger erscheint das Verhalten des Inulins in flüssigem Ammoniak. Denn daran mehrfach durchgeführte Bestimmungen der Teilchengröße lassen nach Versuchen (Ber. D. ch. G. *58*, S. 1968, und *59*, S. 1159) den sicheren Schluß zu, daß die Teilchengröße 320 im Durchschnitt beträgt. Dabei erscheint die Bemerkung wesentlich, daß die Überführung von festem Inulin in eine Ammoniaklösung vollständig umkehrbar durchzuführen ist.

Das Verhalten des Inulins legt es ja nahe, die Teilchengröße ähnlicher Substanzen in flüssigem Ammoniak zu bestimmen, wozu die Stärke als überaus interessantes Versuchsmaterial heranzuziehen wäre. Leider machen die Löslichkeitsverhältnisse beim F. P. des Ammoniaks eine kryoskopische Untersuchung unmöglich. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, an Stelle kryoskopischer Messungen an Stärke durch andere Versuche das Problem beleuchten zu können. Tatsächlich sind Inulin und Glykogen derzeit die einzigen Vertreter, bezüglich welcher Bestimmungen der Teilchengröße im genannten Lösungsmittel ausgeführt wurden.

In Berücksichtigung des Vorliegens nur vereinzelter Beobachtungen einer so kleinen Teilchengröße könnte man den Einwand erheben, daß diese Teilchengröße nur eine scheinbare sei, was natürlich in verschiedenen Möglichkeiten seinen Grund haben könnte. Eine dieser möglichen Ursachen könnte darin liegen, daß die hochmolekularen Teilchen unter dem Einfluß der bedeutend dissoziierenden Kraft des Ammoniaks zu einer Nebenvalenzbindung veranlaßt werden, unter Bildung von Verbindungen der Form $C_n H_{2n} O_n . (NH_3)_x$ Versuche, die zu dieser Frage Stellung nehmen, sind im Gange und sollen anderenorts mitgeteilt werden. Ein weiterer Einwand könnte in der Form erhoben

[1] K. H. Meyer und H. Mark, Ber. D. ch. G. *61*, S. 593.

[2] H. Staudinger und Bondy, Ann. Physik. *18*, S. 468.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

werden, daß diese eventuell vorliegenden Ammonate nun ihrerseits eine elektrolytische Dissoziation im Sinne eines weiteren elektrolytischen Zerfalles erfahren könnten. So wäre ein Vortäuschen kleiner Teilchen wohl denkbar. Um dieser Frage in entscheidender Weise begegnen zu können, erschien uns die Methodik der Leitfähigkeitsmessung am geeignetsten.

Diese Leitfähigkeitsmessungen wurden in erster Linie am Inulin, in weiterer Folge am Glykogen, Glukose und Mannit ausgeführt. Leitfähigkeitsbestimmungen an Ammoniak wurden wohl ausgeführt von Franklin und Kraus, die an dem von ihnen bereiteten Lösungsmittel die Leitfähigkeit $\varkappa = 1 \cdot 10^{-8}$ messen konnten. Bei diesen Versuchen diente ihnen eine besondere Apparatur, die wir aber nicht in Verwendung nehmen wollten, da wir ja das Lösungsmittel nach gleichen Bedingungen der Reindarstellung untersuchen mußten, wie dies bei den Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt wurde. Wir erhielten ein Ammoniak nach dem im Versuchsteil näher beschriebenen Verfahren, das eine Leitfähigkeit $\varkappa = 8 \cdot 7 \,.\, 10^{-6}$ hatte. Daß die Apparatur unseren Anforderungen vollauf entsprach, geht aus der Tatsache hervor, daß in derselben aufbewahrtes Ammoniak auch nach 16 Stunden unveränderte Leitfähigkeit wie zu Anfang der Versuchsserie zeigte. Die Methodik der Leitfähigkeitsmessung war im wesentlichen ähnlich derjenigen, wie sie an wässerigen Lösungen ausgeführt wird, jedoch mit dem einen Unterschied, daß das verwendete Ammoniak namentlich vor Berührung mit Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt werden muß. Naturgemäß sind auch an die Reinheit des Lösungsmittels höchste Anforderungen zu stellen, die, wie im Versuchsteil ausgeführt wird, weitestmögliche Berücksichtigung gefunden haben. Soweit das Lösungsmittel.

Bei der Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes hielten wir uns an die von F. Kohlrausch in seinem Lehrbuch der praktischen Physik angegebenen Werte für eine $n/50$ Kaliumchloridlösung.

Inulin.

Bezüglich des Inulins ist erwähnenswert, daß es nie ganz aschefrei zu beziehen ist, daß sogar das aus Wasser mit Alkohol gefällte und mit Äther getrocknete Produkt immer einige Zehntelprozente Asche enthält. Zu unseren Bestimmungen verwendeten wir sowohl dieses als auch ein Präparat, welches durch Auflösen in Ammoniak von den letzten Spuren Asche befreit wurde. Für die letztgenannte Substanz wurde als Wert für die spezifische Drehung gefunden $[\alpha]_D^{17} = -38 \cdot 46^0$.

Die Bereitung der Inulinlösung wurde selbstverständlich unter den gleichen Kautelen durchgeführt wie die Bereitung des Lösungsmittels. Die Bestimmungen selbst wurden nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen. Eine Bestimmung möglichst nahe

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dem Schmelzpunkt des Ammoniaks. Der bei —69° ausgeführte Versuch ergab nun, daß die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels gegenüber der Lösung keinen Unterschied aufweist. Die folgenden Versuche wurden im Hinblick darauf ausgeführt, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zu studieren. Mit zunehmender Temperatur war in dem von uns untersuchten Bereich eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit des Lösungsmittels festzustellen, womit gleichzeitig auch eine entsprechende Zunahme der Leitfähigkeit der Lösungen konform zu bemerken war.

Aus diesen mehrfach durchgeführten Versuchen folgt zwanglos, daß die Lösungen bezüglich ihres Leitvermögens in keiner Weise unterschieden waren von dem des Lösungsmittels.

Glykogen.

Es kam ein Glykogen der Firma Theodor Schuchardt in Verwendung. Dieses zeigte eine spezifische Drehung von $\alpha = 171{\cdot}2^0$. Es war vorher wie das Inulin durch Umlösen aus Wasser und Alkohol, hernach aus Ammoniak und darauf wieder aus Wasser und Alkohol gereinigt. Beim Glykogen legten wir besonderes Augenmerk darauf, die Leitfähigkeitsbestimmung durch 16 Stunden auszudehnen mit Rücksicht auf die Erfahrungen, die seinerzeit bei den Molekulargewichtsbestimmungen (Monatsh. Chem. *49*, 1928, S. 118, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 118) gesammelt wurden. Glykogen zeigte nämlich ein allmähliches Abnehmen der Teilchengröße bei diesen Versuchen, bis sich nach etwa 50 Minuten der konstante Wert von $C_6H_{10}O_5$ zeigte. Unter denselben Vorsichtsmaßnahmen wie beim Inulin durchgeführte Versuche ergaben restlos, daß auch die Glykogenlösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel keinen irgendwie gearteten Unterschied in den Leitfähigkeitswerten erkennen ließen.

Als weitere in den Bereich der Untersuchung gezogene Substanzen erwähnen wir noch den Mannit und die Glukose. Die an ihnen festgestellten Eigenschaften decken sich vollkommen mit den am Inulin und Glykogen gesammelten Erfahrungen, da die Leitfähigkeiten ihrer Lösungen ebenfalls keine Unterschiede im Vergleich mit dem reinen Lösungsmittel wahrnehmen ließen.

An dieser Stelle darf nicht unerwähnt bleiben, daß wir bei der Gelegenheit auch das Verhalten eines typischen Elektrolyten, nämlich des Ammonchlorids, in den Rahmen unserer Untersuchung einbezogen. Dabei ließ sich die Tatsache erkennen, daß die Lösung dieses Körpers in flüssigem Ammoniak ein wesentlich gesteigertes Leitvermögen besitzt. Denn 0·508 *g* Ammonchlorid in 68 *g* Ammoniak ergaben für $\varkappa$ den Wert $6{\cdot}2 \cdot 10^{-1}$.

In Zusammenfassung dieser Feststellungen kann man mit Bestimmtheit aussprechen, daß keineswegs ein elektrolytischer Zerfall möglicherweise gebildeter Solvate die Ursache einer durchschnittlichen Teilchengröße von 320 am Inulin bzw. einer solchen von 180 am Glykogen sein kann. Nach bisherigen Beobachtungen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

liegt auch kein Versuchsmaterial vor, welches Anlaß geben könnte, auf eine eventuelle Solvatation zu schließen, die so zustande kommt, daß sich ein großer Teil des Lösungsmittels an die gelöste Substanz anlagert, ohne daß man einen weiteren elektrolytischen Zerfall annehmen müßte.

Das eine steht fest, daß sich gegenüber den Vorstellungen über den mizellaren Bau der Kohlenhydrate angesichts des Verhaltens des Inulins und Glykogens gewisse Schwierigkeiten ergeben. Denn es ist nicht einzusehen, wieso durch die allerdings bedeutend dissoziierende Kraft des Ammoniaks Hauptvalenzketten reversibel gelöst werden sollten, ein Umstand, der uns bei der so allgemein ausgesprochenen Mizellarvorstellung bezüglich des Baues der Kohlenhydrate nicht genügend berücksichtigt erscheint.

Beschreibung der Versuche.

Als unbedingte Richtlinien für die Vorbereitung zu den Leitfähigkeitsmessungen, insbesondere für die Reindarstellung des Ammoniaks, waren für uns die gleichen Bedingungen maßgebend, wie sie bei den Molekulargewichtsbestimmungen angewendet wurden. Wir können daher auf die diesbezüglichen Mitteilungen in B. chem. Ges. *58*, S. 1968, verweisen.

Das einer Stahlflasche entnommene Ammoniak mußte ein System von Trockentürmen durchströmen, die der Reihe nach mit Natriumhydroxyd, Natronkalk, Natriumamid und vor allem mit metallischem Natriumdraht gefüllt waren. Nach den in vorgenannter Arbeit gemachten Erfahrungen war damit allerdings noch nicht erreicht, dem Ammoniak allen Gehalt an Feuchtigkeit zu nehmen. Deshalb wurde das so vorgetrocknete Gas in einem geeigneten Reaktionsgefäß von 4 *cm* Durchmesser und etwa 30 *cm* Länge kondensiert, in welches ca. 2 *g* metallisches Natrium eingetragen wurden. Diese Lösung von Natrium in Ammoniak wurde über Nacht in Azeton-Kohlensäurekühlung stehen gelassen. So konnte das Natrium in zwölfstündiger Einwirkung dem flüssigen Ammoniak auch die letzten Reste Wasser entziehen und das Lösungsmittel zu den Messungen in Gebrauch gezogen werden.

Unmittelbar an das zur Trocknung verwendete Reaktionsgefäß war Glas an Glas das Leitfähigkeitsgefäß angeschlossen, dessen Konstruktion aus der Abbildung zu ersehen ist. Zu dessen Konstruktion gaben uns die Arbeiten von Franklin und Kraus (Am. Chem. J. *23*, 1900, S. 279, und *27*, 1905, S. 101) sowie Franklins Arbeit in der Zeitschrift für physikalische Chemie (*69*, 1909, S. 272) wertvolle Aufschlüsse. Da wir jedoch nach den gleichen Bedingungen wie bei den Molekulargewichtsbestimmungen, wie schon oben erwähnt, vorgehen wollten, entschlossen wir uns, dieses Gefäß nach eigenen Angaben anfertigen zu lassen.

In ein aus Jenaer Rotstrichglas angefertigtes zylindrisches

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gefäß mit kugelförmig ausgeblasenem Boden (zwecks größerer Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturschwankungen) waren einerseits das der Zuleitung des Ammoniakgases dienende Einleitungsrohr (Z) sowie ein Tubus mit Schliff eingeschmolzen, in welchen das Ableitungsrohr (*E*) einzusetzen war, anderseits waren von oben aus in der Mitte des Gefäßdaches zwei Glasröhrchen (*q*) mit möglichst geringer lichter Weite eingesetzt, an deren inneren Enden zwei Platinelektroden (*Pe*) von 1·4 cm^2 Größe eingeschmolzen waren. Die Anordnung wurde so getroffen, daß die Entfernung der beiden Elektroden voneinander 1 *mm* betrug. Der Kontakt mit der Stromzuleitung wurde durch Quecksilber hergestellt, womit die beiden Röhrchen (*q*) gefüllt waren. Weiters war noch ein zweiter Tubus mit Schliff an dem Gefäß angebracht, u. zw. seitlich von den beiden Quecksilberpolen, der zur Fixierung eines Pentan-Thermometers (*T*) diente. Die Höhe des Gefäßes war etwa 7 *cm*, so daß bei vollständig bedeckten Elektroden, wozu etwa 70 cm^3 Flüssigkeit vonnöten waren, das Gefäß zu ungefähr drei Fünfteln angefüllt war. Die Kugel des Thermometers kam in unmittelbare Nähe der beiden Elektroden zu stehen, beide möglichst nahe dem Gefäßboden, um Lösungsmittel zu sparen. Das Gasableitungsrohr wurde mit Absicht nicht fest eingeschmolzen, da diese Öffnung gleichzeitig zum Einwerfen der Substanz verwendet wurde.

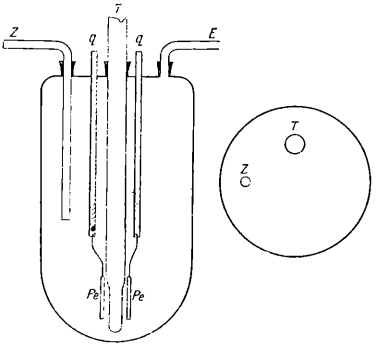

Fig. 1.

Um das Einsaugen von kohlensäurehaltiger oder feuchter Luft durch etwaige Temperaturschwankungen zu vermeiden, war an die Ausmündung des Leitfähigkeitsgefäßes abermals ein Trockensystem angeschlossen, das gleichwie das erste mit Natriumdraht, Natriumamid, Natronkalk und Natriumhydroxyd gefüllt war und dessen endgültiger Ausgang durch einen Schlauch in den Abzug mündete.

Es erübrigt sich wohl zu erwähnen, daß auf möglichst guten Verschluß aller Verbindungsstellen genau geachtet wurde, wie ja auch das Leitfähigkeitsgefäß selbst gegen den Zutritt feuchter und kohlensäurehaltiger Luft gesichert und mit zwei gut schließenden Schliffen versehen war. Die Einsatzstelle des Pentan-Thermometers gleichzeitig als Einwurfstelle für die Substanzen zu verwenden und so eine Öffnung zu ersparen, erschien untunlich, da das an dem Thermometer haftende flüssige Ammoniak beim Herausziehen Kohlensäure angezogen und das gebildete Ammoniumkarbonat die Messungen beeinflußt hätte. Durch mehrere Blindversuche wurde schließlich konstatiert, daß das Öffnen des Gefäßes an der Austrittsstelle des Ammoniaks auf die

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Leitfähigkeit ohne Einfluß blieb, wenn seine Dauer nicht über 15 Sekunden stieg.

Von den beiden Polen des Leitfähigkeitsgefäßes führten zwei isolierte Kupferdrähte zum Brückensystem. Zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren dienten als Stromquelle. Der negative Pol führte über einen Spulenwiderstand, der positive über einen Unterbrecher zu einem Induktor. Da bei der Wheatstoneschen Brücke zur Vermeidung der Polarisationsströme der Gleichstrom der Akkumulatoren durch den Induktor in Wechselstrom transformiert werden mußte, wurde statt des Galvanometers ein Telephon verwendet. Von dort aus ging der Strom einerseits zu einem Stöpselrheostaten (1—20.000 Ohm), anderseits zum Schleifkontakt der Brücke. Der andere Pol des Stöpselrheostaten war mit dem Brückenende *a* verbunden, während *b* mit einem Pol des Leitfähigkeitsgefäßes in Kontakt war. Von dort aus ging wieder eine Verbindung zurück zum Transformator. Parallel zum Stöpselrheostaten war zur Erreichung möglichster Tonreinheit ein kleiner Kondensator geschaltet. Die Brücke selbst bestand aus einer Skala (1—1000), auf der ein kalibrierter Platindraht befestigt war, dessen beide Enden mit den Polen des Telephons und gleichzeitig mit Stöpselrheostat (bei *a*) und Leitfähigkeitsgefäß (bei *b*) in Kontakt waren. Mit dem Platindraht in Berührung war ein leicht verschiebbarer Schleifkontakt. Gleichheit der Widerstände in den beiden Stromkreisen wurde durch das Tonminimum im Telephon festgestellt.

Der Vorgang des Messens der Leitfähigkeit war nun folgender: Der Strom wird eingeschaltet, der Induktor durch eine leichte Schwingung in Bewegung gesetzt und durch Niederlegen der Feder des Schleifkontaktes auf den kalibrierten Draht der Brücke der Strom in beiden Stromkreisen zugleich geschlossen. Nun geht man daran, durch Entnehmen der Stöpsel des Rheostaten in den Stromkreis *I* jenen Widerstand einzuschalten, daß das Tonminimum innerhalb der Brücke liegt. Sodann wird durch langsames Verschieben des Schleifkontaktes der Punkt des Tonstärkeminimums immer mehr eingekreist, bis er innerhalb einer möglichst geringen Distanz festgestellt ist. Damit ist die Messung beendet, und man geht daran, die einzelnen Faktoren in Berechnung zu stellen, als da sind: eingeschalteter Widerstand am Stöpselrheostaten (*R*), die beiden Abstände des Minimalpunktes von den Enden der Brücke (*a* und *b*). Als konstante Größe *C* der nachstehenden Formel

$$\varkappa = \frac{a}{b \cdot R} \cdot C$$

fungiert die für das Leitgefäß ein für allemal festgestellte Widerstandskapazität.

Da es sich, wie ein orientierender Versuch ergab, bei unseren Messungen um sehr geringe Leitfähigkeiten handelte und überdies das Gefäß mit einer Lösung relativ geringer Leitfähigkeit geeicht werden mußte, war es nötig, die Elektroden vorerst

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zu platinieren. Es wird hiebei durch elektrolytisches Niederschlagen von Platinmohr an die Elektroden deren Oberfläche bedeutend vergrößert und so die Genauigkeit der Messungen leichter erreichbar gemacht. Wir gingen zu diesem Zweck nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum vor.

Auf diese Weise hochgradig empfindlich gemacht, wurde das Gefäß geeicht. Wir haben uns dazu nach Kohlrausch eine $n/50$ Kaliumchloridlösung mit bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknetem Kaliumchlorid und von Kohlensäure und sonstigen Verunreinigungen vollständig befreitem Leitfähigkeitswasser hergestellt. Um dieses zu gewinnen, haben wir drei Stunden durch zum Sieden erhitztes destilliertes Wasser Luft durchgeleitet, die durch Passieren eines Natronkalkturmes von Kohlensäure befreit war, und es alsdann nochmals destilliert. Dazu wurde eine gedämpfte Jenaer Glasapparatur verwendet. In einen geeichten Meßkolben von 250 cm^3 Inhalt wurden 0·3728 g Kaliumchlorid genauestens eingewogen. Mit dieser $n/50$ Kaliumchloridlösung führten wir nun mehrere Bestimmungen bei verschiedener Temperatur aus. Diese ergaben folgende Werte:

t	a	b	R
15·5°	718	282	50
15·75°	721	279	50
16°	722	278	50
16·5°	724	276	50
22·8°	747	253	50

Daraus lassen sich aus der Formel

$$C = \frac{R.b}{a}.\varkappa$$

nach Einsetzen der von Kohlrausch für $\varkappa$ berechneten Werte für C die Werte: 0·0445, 0·0441, 0·0441, 0·0442, 0·0441 berechnen, was einem Durchschnittswert 0·0442 entspricht.

Um auf keinen Fall bei der Eichung irre zu gehen, haben wir nach den ersten drei Messungen die Lösung weggegossen und durch neue ersetzt und haben, wie die Tabelle zeigt, damit wieder gleiche Werte erhalten.

Bezüglich der Empfindlichkeit der Apparatur ist folgendes zu sagen: Die Einstellung auf das Tonminimum ist am genauesten, wenn a ungefähr gleich b ist, wenn man also die Stöpselung des Rheostaten vor der Messung so vornimmt, daß zunächst ungefähr R gleich $\varkappa$ ist. Praktisch haben wir R derart gewählt, daß der Gleitkontakt weder rechts noch links innerhalb der letzten 100 Teilstriche der Brücke den Nullpunkt anzeigte. Es war auf diese Weise eine Fehlergrenze von 1% des Wertes von $\varkappa$ zu erreichen — bei den äußerst niedrigen $\varkappa$-Werten eine ausreichende Exaktheit.

Wir konnten nun daran gehen, die ersten Bestimmungen auszuführen. In erster Linie galt es, Versuche zur Leitfähigkeitsermittlung am reinen Lösungsmittel vorzunehmen. Als erstes haben wir Ammoniak, das nach Schmid und Becker etwa

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zwei Stunden über Natrium gestanden hatte, in das Leitfähigkeitsgefäß destilliert. Zur Kondensation des Gases haben wir immer eine Mischung von Kohlensäureschnee und Azeton verwendet, womit wir bei der ganzen Arbeit die besten Erfahrungen gemacht haben. Das Ammoniak ließ sich damit rasch kondensieren, und außerdem war bei der Ausführung der Messungen selbst die Temperatur leicht durch Anwendung eines Luftmantels in der gewünschten Höhe konstant zu erhalten.

Bei der Messung am reinen Lösungsmittel ergaben sich folgende Werte:

t		b	R	
-69^0	193	807	700	$1\ 5.10^{-5}$
-54^0	204	796	700	$1 \cdot 6.10^{-5}$
-35^0	215	785	700	$1 \cdot 7.10^{-5}$

Wir haben die Werte immer wieder von Zeit zu Zeit kontrolliert und konnten die Beobachtung machen, daß sie sich durch Stunden hindurch gleichblieben. Um nun einen Maßstab zu haben, wie unsere Apparatur auf eine wesentliche Steigerung der Leitfähigkeit reagieren würde, haben wir dem vorhin gemessenen reinen Ammoniak einen Körper zugesetzt, der in flüssigem Ammoniak erwiesenermaßen als Elektrolyt fungiert. Wir fügten portionenweise Ammonchlorid zu in einer endgültigen Menge von etwa 0·5 *g* und erhielten schließlich dabei die Werte:

t		b	R	$\varkappa$
-35^0	869	131	50	$6 \cdot 2.10^{-1}$

Aus diesen Zahlen ist die ganz beträchtliche Steigerung ersichtlich.

Nun mußten wir darangehen, uns reines Inulin zu bereiten. Wir haben unser Inulin, das von der Firma Kahlbaum bezogen war, nach der Vorschrift von Irvine (Journ. chem. Soc. London *117*, 1920, S. 1476 und 1482) gereinigt. Es wurde in warmem, destilliertem Wasser gelöst, von unlöslichen Partien abfiltriert und diese Lösung sodann mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Absetzen wurde der Niederschlag filtriert, mit 96%igem Alkohol gewaschen und nun scharf abgesaugt. Sodann wurde die Substanz drei bis vier Stunden mit einem Gemisch von gleichen Teilen absoluten Alkohols und absoluten Äthers geschüttelt, absitzen gelassen, dekantiert und abgesaugt. Das so gereinigte Inulin haben wir im Hochvakuum bei 40° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In neuerdings kondensiertes Ammoniak trugen wir Inulin ein. Es zeigte sich in übereinstimmender Weise mit früheren Arbeiten, daß das Inulin zum größten Teil in Lösung ging, immerhin aber ein geringer Rückstand von ungelöster Substanz verblieb. Die Messungen ergaben:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 46°	229	771	700	1 8.10−5
—	— 49°	232	768	700	1·8.10−5
0·0068 g	— 49°	325	675	700	3.10−5
0·0068 g	— 66°	265	735	700	2.10−5

Nun lösten wir eine größere Menge nach obiger Vorschrift gereinigtes Inulin in einem entsprechenden Quantum Ammoniak, dekantierten von Ungelöstem und ließen die Lösung zur Trockne eindampfen; der Rückstand wurde abermals in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum getrocknet. Das so vorbehandelte Inulin hat sich bei den weiteren Versuchen immer zur Gänze gelöst.

Wir ließen nun 70 cm^3 Ammoniak über Nacht durch Natriumzusatz trocknen und erzielten tags darauf die untenstehenden Werte:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 35°	450	550	4000	9·10−6
—	— 69°	436	564	4000	8·5·10−6
0·0401 g	— 35°	470	530	4000	9 8.10−6
0·0401 g	— 69°	440	560	4000	8·7.10−6

Die Werte blieben auf Stunden ständig gleich. Zu ihrer völligen Bestätigung machten wir noch weitere Versuche mit aschefreiem Inulin, von denen folgende Tabelle Rechenschaft gibt:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 33°	604	396	4000	1·6.10−5
—	— 39°	585	415	4000	1·4.10−5
0·0424 g	— 39°	604	396	4000	1·6.10−5
0·1004 g	— 33°	650	350	4000	2.10−5
0·1004 g	— 39°	638	362	4000	1·9.10−5

Zu den Versuchen mit Glykogen haben wir uns solches von der Firma Theodor Schuchardt kommen lassen und es ebenso wie das Inulin nach der Vorschrift von Irvine (l. c.) behandelt und auch mit flüssigem Ammoniak die darin unlöslichen Teile abgeschieden. Ebenso wurde es auch im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde Ammoniak kondensiert, mit 2·5 g Natrium über Nacht stehen gelassen und tags darauf die Messungen vorgenommen:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 36°	553	447	4000	1·3.10−5
—	— 69°	518	482	4000	1·1.10−5
0·0246 g	— 36°	548	452	4000	1·3.10−5
0·0531 g	— 69°	526	474	4000	1·2.10−5

Es zeigte also auch Glykogen, in flüssigem Ammoniak gelöst, keine nennenswerte Erhöhung des Leitvermögens.

Es bleibt hier noch zu erwähnen, daß, wie in Monatsh. Chem.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

49, 1928, S. 118, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *137*, 1928, S. 118, gezeigt wird, weder Inulin noch Glykogen durch das Umlösen aus Ammoniak irgendeine molekulare Veränderung erfahren. Es wurde das am Gleichbleiben des optischen Drehungsvermögens vor und nach der Behandlung mit Ammoniak erkannt.

Weiters zogen wir nun noch Mannit und Glukose in den Bereich unserer Untersuchungen. Wir konnten auch bei ihnen die Beobachtung machen, daß ihre Lösungen in flüssigem Ammoniak keine Leitfähigkeit zeigten.

In 70 cm^3 flüssigem Ammoniak wurde Mannit eingetragen. Die erzielten Werte zeigt die folgende Tabelle:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 45°	653	347	4000	$2 \cdot 1 \,.\, 10^{-5}$
0·058 g	— 26°	820	180	4000	$5 \cdot 03 \; 10^{-5}$
0·058 g	— 45°	760	240	4000	$3 \cdot 4 \; 10^{-5}$
0·1892 g	— 45°	762	238	4000	$3 \cdot 5 \,.\, 10^{-5}$
0·1892 g	— 52°	758	242	4000	$3 \cdot 46 . 10^{-5}$

Auch bei diesen Werten konnte selbst nach mehreren Stunden keine Änderung beobachtet werden.

Analog dazu verhielt sich die Glukose (La Roche), wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Einwaage	t	a	b	R	$\varkappa$
—	— 39°	688	312	4000	$2 \cdot 4 . 10^{-5}$
0·1502 g	— 39°	728	272	4000	$2 \cdot 9 . 10^{-5}$

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Schmid Leopold, Zacherl Michael Karl

Artikel/Article: Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Ammoniak. 498-507