

Viskositätsmessungen an Kohlenhydraten in flüssigem Ammoniak, Formamid und Wasser

Von

LEOPOLD SCHMID und RUDOLF FALKE

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1931)

(Mit 40 Textfiguren)

I. Theoretischer Teil.

Zur Entscheidung der Frage nach dem Bauprinzip der Kohlenhydrate, insbesondere der Polysaccharide, wurde von den verschiedenen Forschern eine Reihe ganz verschiedener Methoden herangezogen. Diese lassen sich roh in zwei große Gruppen einteilen. Auf der einen Seite beobachten wir die rein chemische Arbeitsweise, auf der anderen die physikalische.

Die chemischen Methoden, die zur Konstitutionsermittlung herangezogen wurden, sind derart umfangreich, daß hier natürlich nur ein geringer Teil aufgezählt werden kann. Wir nennen da vor allem jene Arbeiten, welche durch Hydrolyse der Polysaccharide zu Monosacchariden die wichtigen Zusammenhänge zwischen diesen erkennen lassen. Hieher gehören auch die Versuche der Veresterung und der Verätherung der alkoholischen Hydroxylgruppen in den Polysacchariden, ferner die Verbindungen der Kohlenhydrate mit Metallen und Metallsalzen.

Ebenso ist aber auch an physikalischen Methoden ein reiches Material zusammengetragen worden. Davon seien hier erwähnt einerseits die röntgenoptischen Untersuchungen von MEYER und MARK, anderseits die Messungen der Schichtdicken von Kohlenhydratfilmen nach KATZ und die kinetischen Studien FREUDENBERG'S. Hieher gehören dann aber auch die kyroskopischen Versuche von SCHMID und BECKER sowie die tensimetrischen, die von RHEILEN und NESTLE ausgeführt wurden. Eine weitere physikalische Methode, mit deren Hilfe es möglich sein soll, Schlüsse auf das Molekulargewicht zu ziehen, liegt in den Messungen der Viskosität vor. Diese findet in STAUDINGER ihren Hauptvertreter.

Die Schwierigkeit des Konstitutionsproblems der Polysaccharide zeigt sich vielleicht gerade darin am besten, daß noch keine der aus den verschiedensten Methoden gezogenen Schlußfolgerungen die restlose Anerkennung der Allgemeinheit gefunden hat. Im wesentlichen stehen sich zwei Anschauungen gegenüber, einmal die mit der Annahme außerordentlich großer Moleküle und andererseits eine solche, die Assoziation von einfachen Gebilden zu zusammengesetzten annimmt. Wenn auch die besonders von STAUDINGER sowie von MEYER und MARK vertretene Ansicht außerordentlich großer Moleküle in letzter Zeit die allgemeinere Auffassung geworden ist, so können wir gegen diese Vorstellung, nur soweit sie Zellulose und Stärke betrifft, nichts einwenden; obwohl die Studien nach all diesen Methoden überwiegend an Zellulose und Stärke ausgeführt worden waren, so gehen doch manche Autoren in ihren Schlußfolgerungen so weit, daß sie die an Zellulose und Stärke entwickelten Ansichten auf das Gesamtgebiet der Polysaccharide übertragen wissen wollen. Soweit es hingegen das Inulin angeht, ergaben sich auf Grund der bisherigen Arbeiten sowie der vorliegenden Schwierigkeiten, die eine unmittelbare Übertragung der Vorstellungen über Zellulose und Stärke auf Inulin und Glykogen als unmöglich erscheinen lassen. Denn man kann sagen; die Eigenschaft des Inulins und Glykogens, sich in flüssigem Ammoniak mit einer Teilchengröße von 320 bzw. 180 aufzulösen, verträgt sich nicht mit der Übertragung der für Zellulose und Stärke entwickelten Vorstellungen auf Inulin und Glykogen. Man könnte ja nicht die kleine Teilchengröße ungezwungen aus diesen Anschauungen ableiten.

Nachdem nun die niedrigen Werte der Teilchengröße für Inulin und Glykogen (320 bzw. 180) sowohl nach der kryoskopischen und für Inulin auch nach der tensimetrischen Methode feststehen, so sollte es in folgender Arbeit unsere Aufgabe sein, durch eine physikalische Arbeitsweise diese Teilchengröße weiterhin wahrscheinlich zu machen. Daß wir uns unter diesen Methoden gerade die der Viskositätsmessung auswählten, hat seine mehrfachen Gründe. Erstens hat STAUDINGER gesetzmäßige Beziehungen zwischen Viskosität und Molekelgröße gefunden, die in einer Reihe von Mitteilungen übersichtlich zusammengestellt sind. Diese von STAUDINGER abgeleiteten Beziehungen zwischen Viskosität und Molekelgröße wollten wir nun auf die Lösungen des Inulins und Glykogens in flüssigem Ammoniak anwenden und studieren, inwieweit sie Schlüsse auf den Molekülumfang des Inulins und

Glykogens in diesem Lösungsmittel erlauben. Zweitens ist über Messungen der Viskosität von flüssigem Ammoniak und seinen Lösungen in der Literatur noch sehr wenig bekannt. Die eine der hierüber angeführten Arbeiten stammt von M. KEE ELSEY (Journ. Amer. Chem. Soc. 42, S. 2454) und behandelt die Viskosität des flüssigen Ammoniaks und der Amine bei -33° . Eine zweite Arbeit von VOGEL bestimmt die Viskosität des flüssigen Ammoniaks nach der Methode der schwingenden Scheiben (Ann. Physik 43, S. 1235). Ferner sollten die an Inulin und Glykogen erhaltenen Resultate mit denjenigen einiger anderer einfacher Kohlenhydrate in flüssigem Ammoniak verglichen werden. Nachträglich wurden auch noch einige Versuche mit Inulinlösungen in Formamid und in Wasser angestellt. Über die von uns geübte Arbeitsweise bei Anwendung dieser drei verschiedenen Lösungsmittel ist ausführlich im Versuchsteil berichtet. Bei den Arbeiten mit flüssigem Ammoniak war gegenüber den Viskositätsmessungen in Formamid und wässriger Lösung, bei denen keine besonderen Vorsichtsmaßregeln angewendet werden brauchen, auf völligen Ausschluß von CO_2 und Wasser zu achten. Außerdem lag auch der Temperaturbereich des flüssigen NH_3 (von -33° bis -77°) weit unter normalen Verhältnissen.

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse hielten wir uns im wesentlichen an den Gedankengang STAUDINGERS. Wir wollen zunächst kurz vorausschicken, wie STAUDINGER vorgeht, um aus Viskositätsmessungen auf Molekulargewichte schließen zu können. Nach ihm sind in der organischen Chemie zufolge der großen Bindefähigkeit des Kohlenstoffes außerordentlich große Moleküle vorhanden. Die hochmolekularen Stoffe sind entsprechend dieser Auffassung aus solch großen Molekülen aufgebaut, wodurch ihre besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften bedingt werden.

Als Untersuchungsmaterial verwendete STAUDINGER zunächst nicht die hochmolekularen Kohlenhydrate, da ihm bei diesen die Verhältnisse infolge des komplizierten Baues zu undurchsichtig sind, sondern einfach gebaute organische Substanzen als Modelle, an denen Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen durchgeführt wurden. Dann stellt er sich aus diesen einfach gebauten Körpern durch schrittweise gesteigerte Polymerisationsprozesse immer höhermolekulare Gebilde her und verfolgt dabei die gegenseitigen Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskosität. Bei einem bestimmten Polymerisationsgrad kommt er

dann zu Substanzen, die ihr Molekulgewicht nach den bisherigen Methoden nicht mehr erkennen lassen. Hier stehen ihm dann nur mehr die Viskositätsmessungen zur Verfügung. STAUDINGER stellt nun Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht auf und will vermöge dieser Beziehungen Rückschlüsse aus den Viskositätsmessungen auf das Molekulargewicht ziehen. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, daß bei Hemikolloiden (d. s. Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 1000—10.000) Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Viskosität besteht. Bei noch höher molekularen Verbindungen nimmt die Viskosität allerdings nicht linear, sondern in höherem Maße zu.

Vergleichssubstanzen für seine Modellversuche hatte STAUDINGER u. a. in den Polyoxymethylenen und Polyvinylalkoholen gefunden, die durch schrittweise Polymerisation aus Formaldehyd und Vinylalkohol zu erhalten waren. In solcher Weise kam STAUDINGER z. B. im Falle der Polyoxymethylene zu dem Resultat, daß namentlich die Molekeln der höhermolekularen Produkte aus langen Ketten von mindestens 100, oft auch mehreren 100 Einzelformaldehydmolekülen aufgebaut sind. Solche lange Ketten nennt er Makromoleküle, auch Fadenmoleküle. STAUDINGER betont auf Grund seiner Viskositätsmessungen den großen Molekülumfang bei Kohlenhydraten und wendet sich auch gegen die Auffassung eines mizellaren Aufbaues im Sinne von MEYER und MARK, indem er sagt: Wenn die Fadenmoleküle ein Mizell bilden, so können diese im Mizell nur durch Nebenvalenzbindung zusammengehalten werden. Diese Nebenvalenzkräfte müssen sich dadurch nachweisen lassen, daß sie durch Temperaturerhöhung überwunden werden können. Es entstehen daher bei der höheren Temperatur kleinere Teilchen in der Lösung, die sich dann auch durch eine niedrigere Viskosität bemerkbar machen, als sie der betreffenden Temperatur normalerweise entsprechen würde. Die Mizelle ist nach MEYER und MARK ein größerer Molekülkomplex, bestehend aus einem Bündel parallel gelagerter Fadenmoleküle, die nur bedeutend kürzer angenommen werden, als es bei STAUDINGER der Fall ist (aus etwa 50—100 Einzelmolekülen). An einer Reihe verschiedener Substanzen vorgenommene Untersuchungen STAUDINGERS ergeben nun wirklich das Resultat, daß die Viskosität bei höherer Temperatur nicht in dem Maße abnimmt, wie dies nach Aufheben der mizellaren Kräfte der Fall sein müßte. Da also kein abnormales Verhalten zwischen Viskosität und Temperatur zu finden ist, müßte die Existenz der Mizelle geleugnet werden.

Soweit die bisher aus Viskositätsmessungen gezogenen allgemeinen theoretischen Folgerungen¹.

Nachdem nun oben im allgemeinen STAUDINGERS^s Gedankengang kurz angedeutet worden war, erscheint es zweckmäßig, die speziellen Beziehungen aufzuzeigen, die einerseits zwischen Viskosität, Temperatur und Druck bestehen, sowie den Einfluß des Lösungsmittels näher zu beleuchten. Dies ist um so wichtiger, als die Auswertung unserer Versuchsergebnisse nach diesen Gesichtspunkten erfolgen soll. Denn, will man aus den Messungen der Viskosität auf die Molekelgröße irgendwelche Schlüsse ziehen, so ist es unbedingt notwendig, die Beziehungen zwischen Viskosität, Temperatur und Druck sowie den Lösungsmiteleinfluß zu erforschen.

Aus Raumangel wollen wir die speziellen Folgerungen, die sich aus verschiedenen Viskositätswerten bei wechselnden Konzentrationen, Drucken und Temperaturen ergeben, nicht ausführen, sondern wieder auf die Arbeiten STAUDINGERS^s (l. c.) verweisen, wo dies in ausführlicher Weise geschieht.

Nach diesen Hinweisen kommen wir nun auf die Diskussion der Viskositätswerte zu sprechen, die an Inulinlösungen im flüssigen Ammoniak zu beobachten waren. Unsere Aufgabe war es, die Brauchbarkeit von STAUDINGERS^s Viskositätsmessungen zu Molekelgewichtsbestimmungen am Inulin und Glykogen zu studieren und zu versuchen, ob sich auch nach dieser Methode eine kleine Teilchengröße der beiden Substanzen im flüssigen Ammoniak feststellen ließe, die ja in eben diesem Lösungsmittel schon nach anderen Methoden nachgewiesen werden konnte.

Infolgedessen legten wir das Hauptaugenmerk auf das Verhalten von Inulin und Glykogen in flüssigem Ammoniak. Genau so wie es STAUDINGER tat, machten wir hiebei die Messungen erstens einmal in verschiedenen konzentrierten Lösungen.

Das meiste Interesse hatte für uns jener Konzentrationsbereich, der bei den kryoskopischen Methoden innegehalten worden war.

Zweitens studierten wir, welcher Art die Beziehungen

¹ Bezüglich der Definitionen der im folgenden öfters gebrauchten Ausdrücke, wie relative Viskosität (η_r), spezifische Viskosität oder Viskositäts-erhöhung, EINSTEINSCHES und POISEUILLESCHES^s Gesetz, können wir auf die Arbeit STAUDINGERS (Ber. D. ch. G. 63, S. 2317) hinweisen.

zwischen der Viskosität der Inulinlösungen und der Temperatur seien.

Drittens mußte der Zusammenhang, der zwischen der Viskosität und dem Druck besteht, unter dem die Flüssigkeit abgelassen wird, näher untersucht werden.

Ergänzend untersuchten wir das Verhalten von Inulinlösungen in Formamid. Da im Gange unserer Untersuchungen eine diesbezügliche Mitteilung STAUDINGERS (Ber. D. ch. G. 63, S. 2317) erschien, so sehen wir von einer Beschreibung dieser Versuche ab und begnügen uns mit dem Hinweis darauf, daß wir zu analogen Ergebnissen gelangten.

Bevor wir das Zahlenmaterial über die Versuche an Inulin anführen, muß aber noch erwähnt werden, daß außer diesen Polysacchariden noch eine Reihe von einfachen niedermolekularen Zuckern in Untersuchung genommen wurde. In Frage kam dabei ein Monosaccharid, Di- und Trisaccharid sowie ein anorganischer Elektrolyt. Als Monosaccharid verwendeten wir Glukose und untersuchten ihre Viskosität in NH_3 genau so auf Konzentrations-, Temperatur- und Druckabhängigkeit wie das Inulin. Das Disaccharid war Rohrzucker, für welchen ebenfalls die Konzentrations-, Temperatur und Druckabhängigkeiten studiert wurden. Das Trisaccharid war Raffinose. Auch deren Verhalten wurde nach den gleichen Gesichtspunkten untersucht. So blieb dann nur noch die Wahl eines geeigneten Elektrolyten und als solchen nahmen wir Ammonitrat, dessen Eigenschaften unter den gleichen Versuchsbedingungen beobachtet wurden.

Weiter wurde dann noch am Inulin die Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration in wässriger Lösung bei 13° im Vergleiche mit Glukose und Rohrzucker festgestellt. Diese Beobachtungen waren um so wichtiger, als sie an Hand der erhaltenen Zahlen gewisse Zweifel an der Brauchbarkeit der Viskositätsmessungen zur Molekelbestimmung aufkommen ließen.

Über die genaue Durchführung der Versuche wird selbstverständlich der experimentelle Teil erst zu berichten haben.

Nun zur Diskussion des Zahlenmaterials:

Die Messungen an Inulin in Ammoniak.

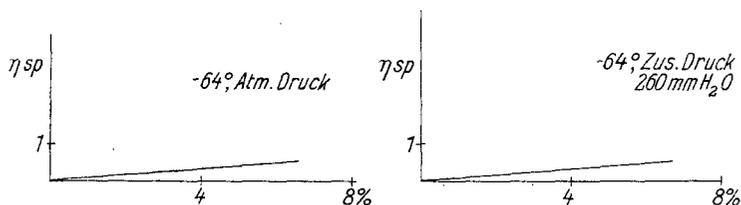
Wir stellten eine Reihe verschieden konzentrierter Inulinlösungen her und untersuchten sie zunächst auf die gesetzmäßigen

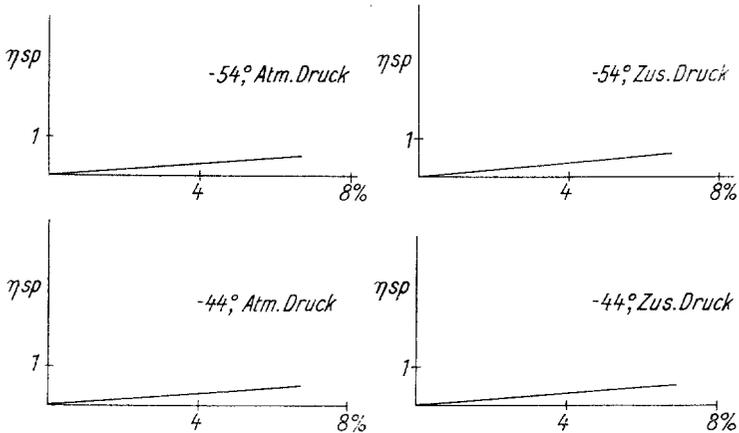
Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration bei -54° . Dann erwärmten bzw. kühlten wir diese Ammoniaklösungen auf verschiedene Temperaturen, soweit es eben das Beständigkeitsgebiet des flüssigen Ammoniaks zuließ. Wir hatten hierfür ein Temperaturintervall von rund 40° zur Verfügung, vom Siedepunkt des Ammoniaks mit -33° bis zu seinem bei -77° befindlichen Schmelzpunkt. In diesem Gebiet wählten wir drei um je 10° auseinanderliegende Temperaturen und führten dementsprechend die Messungen bei -44° , -54° und -64° aus. Die Beziehungen zwischen Viskosität und Druck ergaben sich einerseits durch Arbeiten bei Atmosphärendruck, der den einen Druckwert liefern mußte, andererseits durch einen mit Hilfe eines Wasserstoffkippapparates hergestellten Zusatzdruck. Größere Drucke als die eines Kippapparates anzuwenden, wäre bei der enorm großen Beweglichkeit des Ammoniaks unmöglich gewesen, da sich trotz einer ohnehin schon sehr engen Kapillare die Ausflußzeit dadurch zu stark verringert hätte.

Die Beziehungen zwischen der Viskosität und der Konzentration.

Die folgenden Zahlen und Kurvenzeichnungen beweisen, daß die Viskositäts­erhöhung (η_{sp}) direkt proportional der Konzentration ist. Die Viskositäts­erhöhung steigt mit der Konzentration linear und nur ganz allmählich an. Diese Proportionalität zwischen Viskosität und Konzentration wurde für alle drei Versuchstemperaturen festgestellt. Auch zeigten die unter einem Zusatzdruck ausfließenden Lösungen dasselbe Ansteigen der Viskosität mit der Konzentration. Daraus folgt, daß in diesen Lösungen keinerlei Assoziation oder Polymerisation erfolgt sein kann, da ja die Viskosität proportional der Konzentration und nicht in höherem Maße ansteigt. Zur besseren Übersicht geben wir den Einfluß der Konzentration auf die Viskositäts­erhöhung durch die folgenden sechs Diagramme wieder:

Diagramme für Inulin in Ammoniak ($\%$, η_{sp}).





Zahlenmäßig ergibt sich der Einfluß der Konzentration auf die Viskositätserhöhung durch die folgende Tabelle. Die Zahlen bedeuten die Viskositätserhöhung (η_{sp}).

Tabelle 1.

		Konzentration in:				
Temp.	Druck	%: 0·72	0·69	0·99	1·13	1·78
		c: 0·04	0·04	0·06	0·07	0·11
— 64°	Atmosphären	0·036	0·041	—	0·089	0·117
— 64°	Zusatz $\left\{ \begin{array}{l} 260 \text{ mm} \\ \text{Wasser} \end{array} \right.$	0·038	0·040	—	0·088	0·104
— 54°	Atmosphären	0·035	0·032	0·076	0·085	0·113
— 54°	Zusatz	0·036	0·031	—	0·091	0·109
— 44°	Atmosphären	0·032	0·036	—	0·090	0·116
— 44°	Zusatz	0·040	0·040	—	0·080	0·107

		Konzentration in:				
Temp.	Druck	%: 2·37	2·47	2·57	4·69	6·68
		c: 0·15	0·15	0·16	0·29	0·41
— 64°	Atmosphären	—	0·195	0·226	—	0·566
— 64°	Zusatz	—	0·182	0·240	—	0·560
— 54°	Atmosphären	0·180	0·167	0·200	0·437	0·528
— 54°	Zusatz	—	0·182	0·236	—	0·491
— 44°	Atmosphären	—	0·172	0·208	—	0·526
— 44°	Zusatz	—	0·180	0·240	—	0·500

Den Einfluß der Temperatur auf η_{sp} , also auf die Viskositätserhöhung, die in einem Lösungsmittel durch Auflösen bestimmter Substanzmengen hervorgerufen wird, erkennt man bei Betrachtung der Vertikalspalten in der voranstehenden Tabelle 1. Es ergibt sich, daß der Betrag der Viskositätserhöhung für gleiche Temperaturunterschiede ein annähernd gleicher ist. Die relative

Viskosität der einzelnen Lösungen nimmt selbstverständlich mit steigender Temperatur ab. Das erkennt man bei der Betrachtung der im folgenden für die einzelnen Temperaturpunkte zusammengestellten Ausströmungszeiten.

Tabelle 2.

Die Strömungszeiten in Sekunden betragen:

		Konzentration in:					
Temp.	Druck	Ammoniak allein	%: 0·72 c: 0·04	0·69 0·04	0·99 0·06	1·13 0·07	1·78 0·11
— 64°	Atmosphären	35·45	36·73	36·90	—	38·6	39·6
— 64°	Zusatz 260 mm	12·5	12·97	13·0	—	13·6	13·8
— 54°	Atmosphären	31·03	32·13	32·02	33·38	33·66	34·68
— 54°	Zusatz	11·—	11·4	11·34	—	12·0	12·2
— 44°	Atmosphären	27·54	28·43	28·54	—	30·03	30·73
— 44°	Zusatz	10·0	10·4	10·4	—	10·8	11·07

		Konzentration in:				
Temp.	Druck	%: 2·37 c: 0·15	2·47 0·15	2·57 0·16	4·69 0·29	6·68 0·41
— 64°	Atmosphären	—	42·4	43·46	—	55·5
— 64°	Zusatz	—	14·77	15·5	—	19·50
— 54°	Atmosphären	36·6	36·2	37·23	44·6	47·43
— 54°	Zusatz	—	13·0	13·6	—	16·4
— 44°	Atmosphären	—	32·28	33·28	—	42·03
— 44°	Zusatz	—	11·80	12·4	—	15·0

Beziehung zwischen Viskosität und Druck.

η_{sp} oder die Viskositätserhöhung ist für alle Konzentrationen und auch bei allen Temperaturen vom Druck unabhängig. Mit anderen Worten, die Ausströmungsgeschwindigkeit nimmt ganz proportional dem Druck zu. Eine Abweichung vom HAGEN-POISEUILLESCHEN Gesetz liegt nicht vor. An eine Strukturierung der Lösung, bei der die Makromoleküle in solcher Zahl vorhanden sind, daß sie sich gegenseitig in ihren Bewegungen behindern, ist hier nicht zu denken, denn dann müßte die Viskosität vom Druck abhängig sein und bei Anwendung höherer Drucke die Ausströmungsgeschwindigkeit nicht mehr proportional zunehmen. Vergleiche hingegen die oben gegebenen Diagramme, welche die spezifische Viskosität bei steigender Konzentration und verschiedenen Drucken wiedergeben. Zahlenmäßig ergibt sich die Beziehung zwischen dem Druck und der spezifischen Viskosität aus Tabelle 1,

in welcher die Werte der spezifischen Viskosität bei Anwendung verschiedener Drucke verzeichnet sind.

Aus allen Messungen geht mit Sicherheit hervor, daß wohl von einer Zunahme der Viskosität im Sinne von kolloidalen hochmolekularen Substanzen absolut keine Rede sein kann, denn der Anstieg der Viskosität erfolgt in allen Fällen nur ganz allmählich und direkt proportional der Konzentration in dem Sinne, wie dies allgemein bei niedermolekularen organischen Substanzen das normale Bild der Viskosität ist. Das zeigt sich wohl am allerdeutlichsten beim Vergleich unserer Viskositätsdiagramme mit solchen STAUDINGER'S an typisch kolloidalen Substanzen. Dem nur geringen Anstieg unserer Kurven steht die bedeutend raschere Zunahme in STAUDINGER'S Kurvenzügen gegenüber. Soweit man heute überhaupt davon zu sprechen berechtigt ist, daß sich Molekulargewichte aus Viskositätsbestimmungen ableiten lassen, so weit kann man sagen, daß gelöstes Inulin mit kleiner Teilchengröße in Ammoniak vorhanden ist. Eine Schwierigkeit bei der Übertragung von Viskositätsmessungen auf Molekulargewichtsbestimmungen liegt noch darin, daß sich auch in Lösungsmitteln, in denen das Inulin erwiesenermaßen hochmolekular gelöst ist, z. B. in Wasser, aus den Viskositätswerten durchaus keine Schlüsse auf hohes Molekulargewicht ziehen lassen. So muß man also annehmen, daß entweder die theoretischen Voraussetzungen für Molekulargewichtsbestimmungen oder diejenigen für Viskositätsmessungen nicht eintreffen, wenn man das Verhalten des Inulins und Glykogens nicht als einen singulären Fall bezeichnen will.

Viskositätsmessungen an Glykogen in Ammoniak.

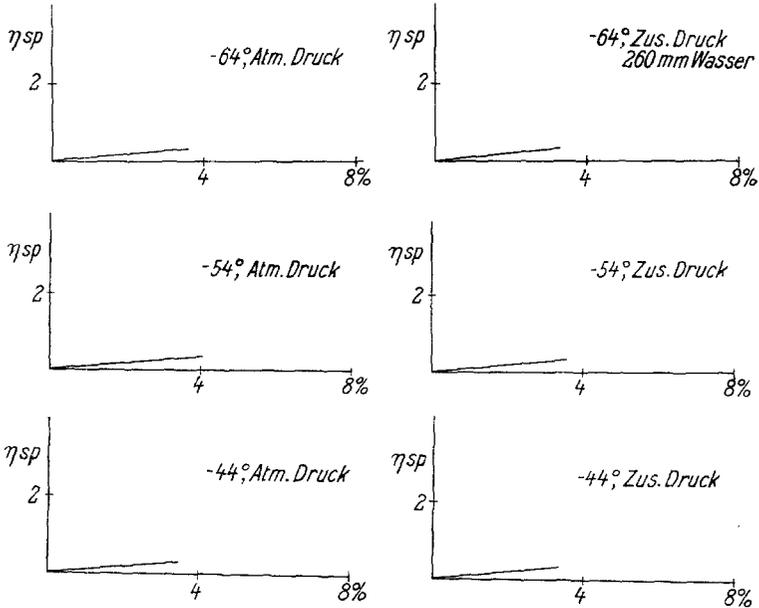
Die Durchführung dieser Versuche geschah genau so wie beim Arbeiten mit Inulin in Ammoniak. Auch hier führten wir die Beobachtungen bei mehreren Temperaturen (-64° , -54° und -44°) durch und studierten das Verhalten der Viskosität beim Ausfließenlassen unter verschiedenen Drucken. Das Ergebnis war ein dem an Inulin gefundenen sehr ähnliches. Hierüber berichten die folgenden Zahlen:

η_{sp} und Konzentration.

Die Beziehungen zwischen der Viskositätserhöhung und der Konzentration ergeben sich aus den folgenden Diagrammen. Man

sieht einen der Konzentration vollständig proportionalen Anstieg der spezifischen Viskosität.

Diagramme für Glykogen in Ammoniak ($\% / \eta_{sp}$).



Die hierher gehörigen Zahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Einfluß der Konzentration auf η_{sp} .
Konzentration in:

Temp.	Druck	%: 0·42 c: 0·03	1·03 0·06	2·46 0·15	3·63 0·22
— 64°	Atmosphären	0·058	0·115	0·172	0·304
— 64°	Zusatz	0·061	0·124	0·177	0·291
— 54°	Atmosphären	0·063	0·121	0·183	0·307
— 54°	Zusatz	0·055	0·112	0·179	0·316
— 44°	Atmosphären	0·046	0·101	0·168	0·300
— 44°	Zusatz	0·057	0·117	0·180	0·306

η_{sp} oder die Viskositätserhöhung ist nach Tabelle 3 von der Temperatur unabhängig. Der Betrag der Viskositätserhöhung ist für jede Temperatur ein gleicher. Die relative Viskosität der Lösung ist natürlich temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur tritt eine Abnahme der Gesamtviskosität der Lösung ein. Das geht auch aus Tabelle 4 hervor, in welcher die Ausströmungszeiten für verschiedene Temperaturen zusammengestellt sind.

Tabelle 4.

Die Strömungszeiten in Sekunden:

Temp.	Druck	Konzentration in:				
		%: 0·42 c: 0·03	1·03 0·06	2·46 0·15	3·63 0·22	NH ₃ allein
— 64°	Atmosphären	37·51	39·54	41·54	46·23	35·45
— 64°	Zusatz	13·26	14·05	14·71	16·14	12·5
— 54°	Atmosphären	33·0	34·77	36·71	40·57	31·03
— 54°	Zusatz	11·6	12·23	12·97	14·48	11·0
— 44°	Atmosphären	28·8	30·31	32·17	35·8	27·54
— 44°	Zusatz	10·57	11·17	11·80	13·06	10·0

Die Betrachtung der eben angeführten Diagramme und der Tabelle 3 lehrt, daß die Viskositätserhöhung unabhängig ist von dem Drucke, unter dem die Flüssigkeit ausfließen gelassen wird.

Nebenbei sei bemerkt, daß Änderung der Viskosität sowohl an Lösungen von Inulin als auch Glykogen im flüssigen Ammoniak trotz tagelangen Stehens niemals beobachtet werden konnte. Das scheint uns besonders deshalb wichtig, weil es dafür spricht, daß Inulin in der Lösung keine destruktive Änderung erfährt.

An Glykogenlösungen in flüssigem Ammoniak durchgeführte Versuche mit verschiedenen weiten Kapillaren hatten gleiche Reibungskoeffizienten zum Ergebnis. Das ist ja nichts Neues, da schon STAUDINGER (Ber. D. ch. G. 62, S. 2910 u. 2938) nachgewiesen hatte, daß für niedermolekulare Lösungen trotz verschiedener Kapillardimensionen dieselben η_r -Werte erhalten werden und daß nur für hochpolymere Lösungen der Viskositätsbetrag bei geänderten Kapillaren verschieden ausfällt.

Das Verhalten des Glykogens ist also dem des Inulins in flüssigem Ammoniak sehr ähnlich. Auch hier ergeben sich gar keine Anhaltspunkte für eine Annahme großer Moleküle. Der Beweis wird noch deutlicher, bei Betrachtung der folgenden an niedermolekularen Körpern durchgeführten Vergleichsversuche. Wir nahmen zu diesen vergleichenden Untersuchungen je ein Mono-, Di- und Trisaccharid und einen Elektrolyten.

Der Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Vergleichssubstanzen.

Die Beziehung zwischen der Konzentration und der Viskosität der Vergleichssubstanzen Glukose, Rohrzucker, Raffinose und Ammonnitrat wird klar an Hand der folgenden Diagramme und bei Betrachtung der folgenden Zahlen. Es ergibt sich dabei für

alle diese Körper untereinander und für Inulin und Glykogen ein absolut analoges Verhalten. Die Eigenschaften der Vergleichskörper und die des Inulins und Glykogens sind so völlig ähnlich,

Diagramme für Glukose in Ammoniak ($\% / \eta_{sp}$).

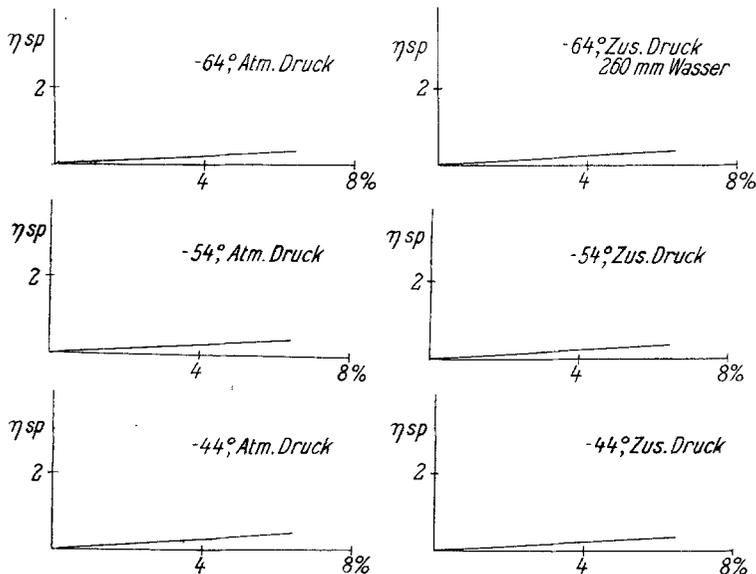
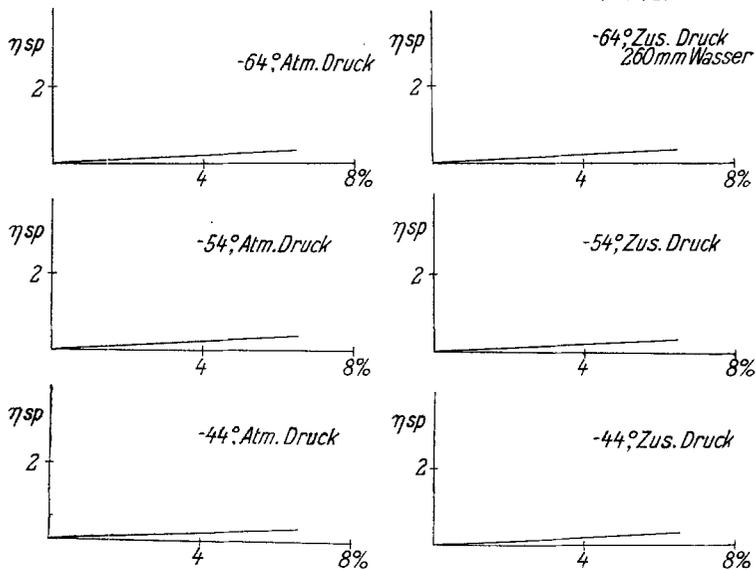
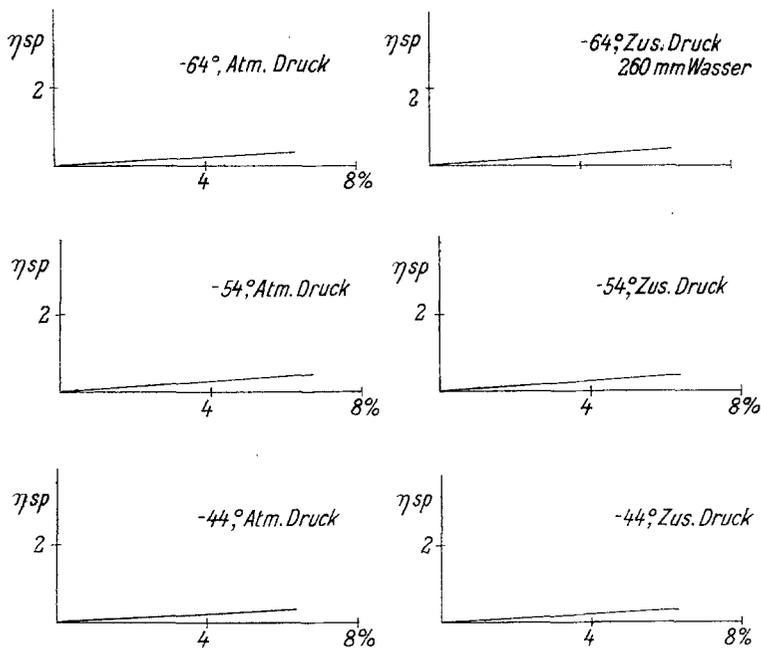
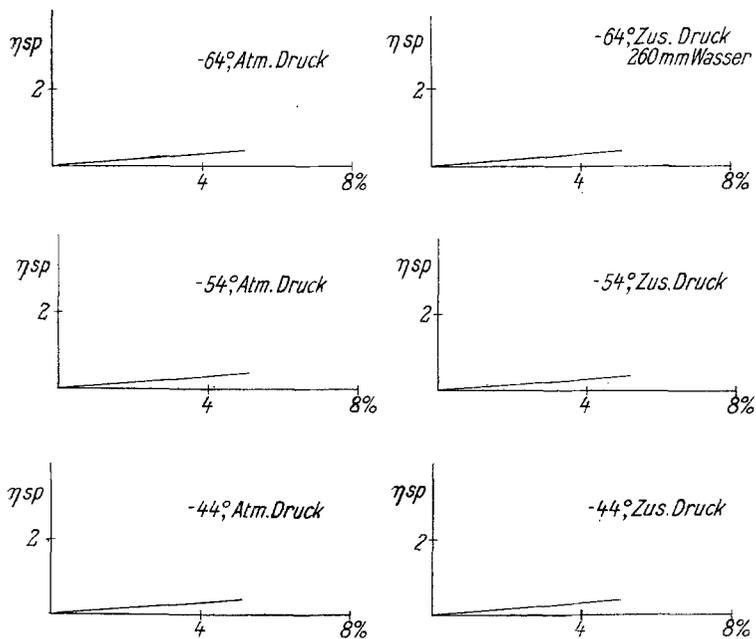


Diagramme für Rohrzucker in Ammoniak ($\% / \eta_{sp}$).



daß sich daraus gar kein Schluß auf große Moleküle der letzteren in Ammoniaklösung ziehen läßt. Es ergibt sich ein mit der Konzentration vollständig proportionaler Anstieg der Viskosität.

Diagramme für Raffinose in Ammoniak ($\% / \eta_{sp}$).Diagramme für Ammonnitrat in Ammoniak ($\% / \eta_{sp}$)

Die Tabellen 5 und 6 geben den Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Vergleichssubstanzen zahlenmäßig wieder.

Tabelle 5.

 Konzentration und Viskositätserhöhung η_{sp} :

Temp.	Druck	Konzentration in:			
		Glukose		Rohrzucker	
		%: 4·22 c: 0·26	6·40 0·39	1·47 0·09	6·59 0·41
— 64°	Atmosphären	0·172	0·303	0·080	0·236
— 64°	Zusatz	0·134	0·294	0·099	0·266
— 54°	Atmosphären	0·176	0·306	0·103	0·239
— 54°	Zusatz	0·182	0·309	0·086	0·239
— 44°	Atmosphären	0·159	0·293	0·091	0·226
— 44°	Zusatz	—	0·316	0·087	—

Tabelle 6.

 Konzentration und Viskositätserhöhung η_{sp} :

Temp.	Druck	Konzentration in:				
		Raffinose			Ammonnitrat	
		%: 1·32 c: 0·08	3·90 0·24	5·1 0·32	1·70 —	6·39 —
— 64°	Atmosphären	0·114	0·258	0·374	0·092	0·281
— 64°	Zusatz	0·104	0·248	0·360	0·098	0·312
— 54°	Atmosphären	0·109	0·268	0·352	0·105	0·282
— 54°	Zusatz	0·109	0·251	0·382	0·091	0·309
— 44°	Atmosphären	0·100	0·268	0·394	0·099	0·316
— 44°	Zusatz	0·106	—	—	0·103	0·303

Den Einfluß der Temperatur auf die Viskositätserhöhung erkennt man aus den beiden Tabellen 5 und 6. Der Betrag von η_{sp} ist von der Temperatur unabhängig. Die relative Viskosität der Lösung ist natürlich stark temperaturabhängig. Wir haben Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur. Das geht auch aus den Tabellen 7 und 8 hervor, in welchen die Auströmungszeiten für verschiedene Temperaturen zusammengestellt sind.

Tabelle 7.

Ausströmungszeiten bei verschiedener Temperatur in Sekunden:

Konzentration in:

Temp.	Druck	Glukose		Rohrzucker	
		%:			
		c:			
— 64°	Atmosphären	41·54	46·2	38·3	43·8
— 64°	Zusatz	14·17	16·18	13·74	15·83
— 54°	Atmosphären	36·5	40·56	34·23	38·45
— 54°	Zusatz	13·0	14·04	11·95	13·63
— 44°	Atmosphären	31·92	35·60	30·02	33·75
— 44°	Zusatz	—	13·16	10·87	—

Tabelle 8.

Temp.	Druck	Raffinose			Ammonnitrat	
		%:				
		c:				
— 64°	Atmosphären	39·5	44·6	48·72	38·71	45·4
— 64°	Zusatz	13·8	15·6	17·0	13·73	16·4
— 54°	Atmosphären	34·4	39·4	43·2	34·3	39·8
— 54°	Zusatz	12·2	13·76	15·2	12·0	14·4
— 44°	Atmosphären	30·30	34·91	38·4	30·28	36·25
— 44°	Zusatz	11·06	—	—	11·03	13·03

Die Viskositätserhöhung ist für alle Vergleichssubstanzen (Glukose, Rohrzucker, Raffinose und Ammonnitrat) unabhängig von dem Druck, unter welchem die Flüssigkeit abfließen gelassen wird. Diese Verhältnisse wurden in Tabelle 5 und 6 übersichtlich geordnet.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei Viskositätsmessungen das Verhalten von Glukose, Rohrzucker und Raffinose ein weitgehend ähnliches und von demjenigen des Inulins und Glykogens kaum verschieden ist. Wir glauben daher sagen zu können, daß auch nach dieser Methode eine kleine Teilchengröße an Inulin und Glykogen sehr wahrscheinlich ist. Dies gilt wenigstens so weit, als man überhaupt aus Viskositätswerten auf eine Teilchengröße schließen darf. Aus alledem geht hervor, daß sich kein Schluß ableiten läßt, der gegen eine kleine Teilchengröße bei Inulinlösungen im flüssigen Ammoniak spricht. Es sei aber an dieser Stelle mit Nachdruck betont, daß dieser Befund nur rein qualitativen Charakter hat. Daß aber auch gegen qualitative Befunde gewisse Bedenken vorliegen, scheint daraus hervorzugehen,

daß sich wässrige Inulinlösungen wie niedere Zucker verhalten. Für Inulin würde ein Schluß auf höheres Molekulargewicht nur dann gerechtfertigt erscheinen, wenn die Beträge der Viskositäts-erhöhung von Inulinlösungen gegenüber gleich konzentrierten Vergleichszuckerlösungen sehr verschieden ausgefallen wären.

Viskositätsmessungen von Inulin in Wasser im Vergleich mit wässrigen Lösungen von Glukose, Rohrzucker und Ammonitrat.

Nun war noch mit Hilfe der Viskositätsmessung der Lösungszustand des Inulins in Wasser im Vergleich mit einigen niedermolekularen Zuckern zu untersuchen. Als solche wurden Glukose und Rohrzucker herangezogen. Wir führten die Untersuchungen nur bei einer Temperatur von 13° und bei Atmosphärendruck durch und beobachteten die Beziehungen zwischen Viskosität und Konzentration. Die Herstellung von wässrigen Inulinlösungen war infolge der verhältnismäßigen Schwerlöslichkeit des Inulins im kalten Wasser nur von 1—11% möglich. Schon diese 11%ige Lösung hatte bei längerem Stehen wieder einen Teil der gelösten Substanz in fester Form abgeschieden. Zur Auflösung hielten wir eine Maximaltemperatur von 60° ein und kühlten dann auf die Versuchstemperatur wieder ab. Die Vergleichslösungen waren sämtlich schon in der Kälte leicht zu bereiten.

Nun zu den Versuchsergebnissen. Diese hatten für Inulin ein merkwürdiges Resultat, denn während doch sonst das Inulin in Wasser als mit höherer Teilchengröße gelöst angesehen wird, konnten wir die Viskosität des Inulins als qualitativ analog derjenigen der wässrigen Vergleichslösungen der niedermolekularen Zucker, Glukose und Rohrzucker, feststellen. Will man aus Viskositätsmessungen einen hochmolekularen Zustand für irgendeine Substanz ableiten, so ist dafür eine wichtige Voraussetzung die, daß die Viskosität bei steigender Konzentration nicht proportional derselben, sondern bedeutend rascher als diese ansteigen muß. Wenn also Viskositätsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen vorgenommen werden, so darf die Viskositätszunahme nur in ganz verdünnter Lösung proportional der Konzentration sein und muß dann bedeutend rascher ansteigen. Dasselbe sollte sich also nach der allgemeinen Annahme, daß Inulin in Wasser höhermolekular gelöst sei, auch bei den Messungen an den wässrigen Inulinlösungen feststellen lassen. Das Versuchsergebnis zeigte aber

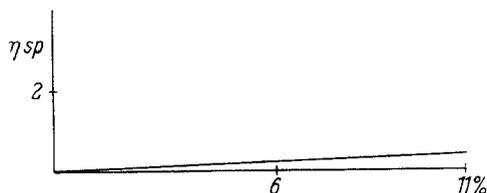
an Stelle des erwarteten raschen Anstiegs der Viskosität bei wachsender Konzentration nur eine schwache, der Konzentration vollständig proportionale Viskositätserhöhung. Diese durch das Inulin in wässriger Lösung gegenüber dem Lösungsmittel hervorgerufenen Viskositätserhöhungen sind sehr ähnlich denjenigen, wie sie auch im flüssigen Ammoniak beobachtet wurden. Wir stellen jetzt die Beziehungen zwischen Viskositätserhöhung und Konzentration in wässriger Inulinlösung in Tabelle 9 zahlenmäßig zusammen.

Tabelle 9.

η_{sp} , Viskositätserhöhung bei steigender Konzentration.

%	1·46	2·47	3·24	4·42	11·46
<i>c</i>	0·09	0·15	0·20	0·27	0·71
η_{sp}	0·043	0·119	0·172	0·237	0·481

Die sich aus diesen Zahlen ergebende Kurvenzeichnung ist den Diagrammen sehr ähnlich, wie sie beim Arbeiten mit Ammoniak erhalten wurden: Viskositätserhöhung und Konzentration bei 13°.



Ein hochmolekulares Verhalten des Inulins in wässriger Lösung ist also aus Viskositätsmessungen nicht zu erschließen, trotzdem es aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser gefolgert werden muß. Besonders bemerkenswert erscheint uns der Hinweis darauf, daß die am Inulin erhaltenen Viskositätswerte sehr ähnlich denjenigen sind, wie sie an wässrigen Glukose- und Rohrzuckerlösungen zu beobachten waren. Die Beziehungen zwischen der Viskosität und Konzentration an wässrigen Glukose- und Rohrzuckerlösungen geben die folgenden Zahlen wieder:

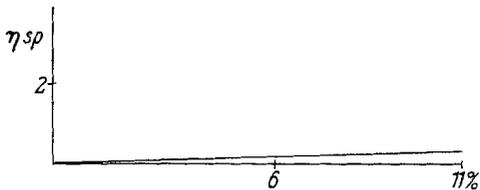
Tabelle 10.

η_{sp} , Viskositätserhöhung mit steigender Konzentration.

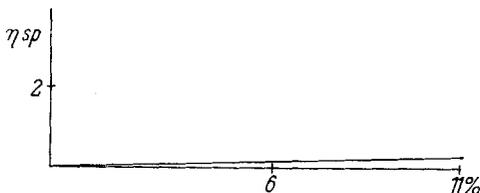
	Glukose			Rohrzucker		
%	1·01	6·81	11·1	1·00	4·02	11·56
<i>c</i>	0·06	0·42	0·69	0·06	0·25	0·71
η_{sp}	0·049	0·148	0·259	0·037	0·099	0·309

Gezeichnet sieht der Konzentrationseinfluß folgendermaßen aus:

1. Glukose in Wasser bei 13°.



2. Rohrzucker in Wasser bei 13°.



Die von Inulin in Wasser hervorgerufenen Viskositäts-erhöhungen sind also denjenigen, wie sie durch Glukose und Rohrzucker erhalten wurden, sehr ähnlich.

Die an den Zuckerlösungen als Nichtelektrolyten erhaltenen Resultate verglichen wir dann noch mit denen eines Elektrolyten. Als solchen wählten wir Ammonnitrat; bei den in flüssigem Ammoniak und Formamid durchgeführten Arbeiten konnte festgestellt werden, daß sich Ammonnitrat in diesen beiden Lösungsmitteln normal verhielt, also eine mit steigender Konzentration allmählich wachsende Viskosität zeigte, die ihrem Betrage nach ähnlich der an Inulin und den anderen Vergleichssubstanzen erhaltenen war. Erst bei den Messungen am Ammonnitrat in Wasser machten wir die Feststellung, daß die durch dieses Salz hervorgerufene Viskosität selbst noch bei höheren Konzentrationen eine negative war. Unter negativer Viskosität versteht man die bei manchen Elektrolyten zu beobachtende Erscheinung, daß die Viskosität eines Lösungsmittels durch Zusatz gelöster Substanz erniedrigt statt erhöht wird. Den Einfluß der Konzentration auf die Viskosität der Ammonnitratlösungen sieht man aus folgenden Zahlen. Für eine 14·25%ige Ammonnitratlösung beträgt die relative Viskosität 0·9383 bei 13°, für eine 32·47%ige 0·9629.

Überblickt man nun das ganze hier angeführte Zahlenmaterial, so darf man wohl sagen, daß nach alledem gar nichts

vorliegt, was irgendwie eine hohe Teilchengröße des Inulins beweisen könnte. Im Gegenteil sprechen die Versuche dafür, daß man auch mit Hilfe der Viskositätsmessungen, wenn auch nur rein qualitativ, die niedere Teilchengröße des Inulins in Ammoniak, die ja auch durch die kryoskopischen Methoden schon feststeht, wieder behaupten kann. Hingegen würde es sehr gewagt erscheinen, wollte man den Versuch machen, an Hand des mit dieser Methode gewonnenen Materials nähere Rückschlüsse auf die genauere Molekülgröße zu ziehen. Die Versuchsergebnisse an Glukose, Glykogen, Rohrzucker, Inulin und Raffinose sind nämlich derart ähnlich, daß man aus diesen allein gar nichts über eine Verschiedenheit der einfachen Zucker einerseits gegenüber dem Inulin und Glykogen anderseits sagen könnte.

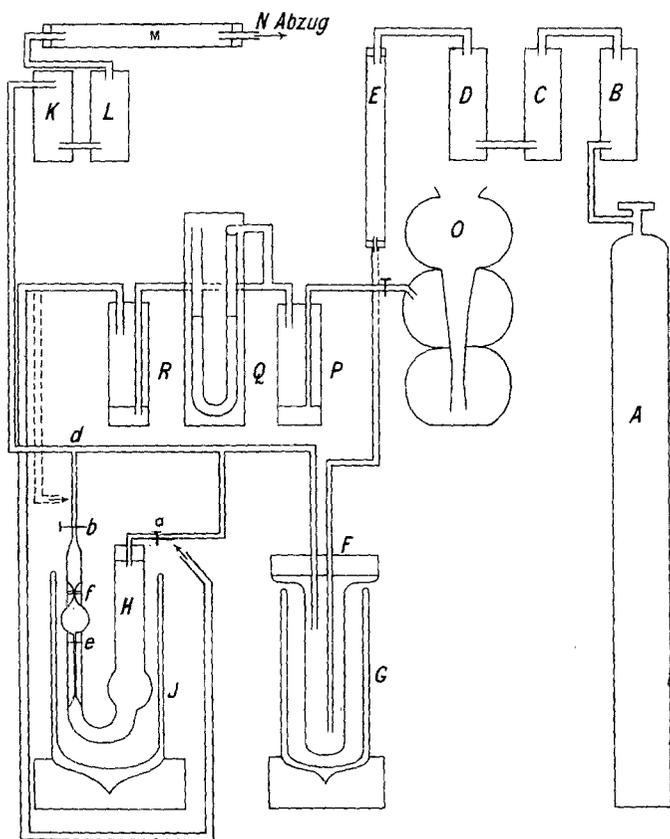
Eine besondere Schwierigkeit, die uns große Bedenken erweckt gegen die Brauchbarkeit der Viskositätsmessungen zur Abschätzung der Teilchengröße, ergibt sich bei Betrachtung der an Inulin in Wasser erhaltenen Werte gegenüber den an einfachen Zuckern gefundenen.

II. Versuchsteil.

Viskositätsmessungen in flüssigem Ammoniak, durchgeführt an Inulin und Glykogen im Vergleiche mit Glukose, Rohrzucker, Raffinose und Ammonnitrat.

Gegenüber den gewöhnlichen Viskositätsmessungen war hier die Versuchsanordnung wesentlich komplizierter ausgefallen. Erstens mußte für Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 gesorgt und zweitens das Abgas des flüssigen Ammoniaks in den Abzug abgeführt werden. Wir verwendeten ein OSTWALDSCHES Viskosimeter, das nur zur leichteren Handhabung mit Schliffhähnen versehen war. Am weiten Schenkel des Apparates wurde der Schliffhahn mit Hilfe eines gebohrten Gummistöpsels angebracht, um so die Möglichkeit zu haben, die Substanzen leichter eintragen zu können. Die Beschaffenheit der Kapillare mußte natürlich, der großen Beweglichkeit des flüssigen Ammoniaks entsprechend, angepaßt werden. Zur wirksamen Trocknung des flüssigen Ammoniaks bedienten wir uns der folgenden Versuchsanordnung. Sie ist derjenigen, wie sie zu kryoskopischen Bestimmungen früher verwendet wurde, sehr ähnlich. Schematisch gezeichnet sieht die ganze Versuchsanordnung ungefähr so aus:

Von der Bombe *A* aus wird das Ammoniak durch die Trockensysteme *B—E* geleitet (Ätznatron, Natronkalk, Natrium und Natriumamid enthaltend) und in der Eprouvette *F*, die in den Dewarzylinder *G* eingesenkt ist, durch eine kräftige Azeton-Kohlensäuremischung kondensiert. Die Hähne *a* und *b* am Viskosimeter sind in dieser Zeit geschlossen, so daß das Ammoniakabgas



Zeichenerklärung: *A* Ammoniakbombe; *B, C, D, E* Trockensysteme; *F* Kondensationseprouvette; *G* Dewarzylinder; *H* Viskosimeter; *J* durchsichtiger Dewarzylinder; *K, L* Trockensysteme; *N* Abzug; *O* Kippapparat; *P, R* Waschflaschen; *Q* Manometer; *c, d* T-Rohre; *e, f* Marken.

auf geradem Wege durch die Trockensysteme *K—M*, die mit Natronkalk und Ätznatron gefüllt sind, in den Abzug bei *N* gelangen kann. Von einer scharfen Trocknung des Ammoniaks durch mehrstündiges Stehenlassen des flüssigen Ammoniaks über Natriummetall, wie es zu den kryoskopischen Bestimmungen er-

forderlich war, konnte infolge von vergleichenden Versuchen, die gleiches Resultat ergaben, abgesehen werden.

War nun die nötige Menge Ammoniak kondensiert, so wurde das Viskosimeter durch direktes Eingießen bis zu einer am engen Schenkel angebrachten Marke immer mit 6 cm^3 Flüssigkeit bei einer Temperatur von -50° gefüllt. Diese Temperatur von -50° wählten wir deshalb, weil für diese in der Literatur die Dichte des Ammoniaks angegeben war. Nun machte es keine Schwierigkeit, das Gewicht des Ammoniaks zu ermitteln. Ein direktes Hineindestillieren des Ammoniaks in das Viskosimeter war wegen der engen Kapillare am anderen Ende des Apparates unmöglich. Die Einwaage wurde von dem weiten Schenkel aus mit Hilfe eines langen, dünnen Wägeröhrchens eingeführt. Dabei war es aber wohl nicht zu verhindern, daß kleine Substanzanteile an der Gefäßwand haften blieben. Dieser Übelstand konnte leicht behoben werden, indem durch entsprechendes Neigen ein Herunterlösen der Substanz bewirkt wurde. Selbstverständlich konnten wir die für die Messungen notwendige Kältemischung nur in einem durchsichtigen Dewargefäße herstellen, da wir bei den Messungen den Gang der Flüssigkeitssäule in der Kapillare verfolgen mußten. Dabei verursachte anfangs die Herstellung einer durchsichtigen Kältemischung einige Schwierigkeit. Eine entsprechend dünnflüssig genommene Azeton-Kohlensäure-Schneemischung kühlte wohl sehr gut, hatte aber den einen Fehler, daß sie schon von etwa -50° abwärts trüb wurde, um bei -64° schon vollständig undurchsichtig zu werden. Durch Zugabe von etwa einem halben Teil an Alkohol war an der Sache nichts zu bessern. Wohl aber war es möglich, bei Verwendung von reinem Alkohol, wenn auch unter stärkerem Kohlensäureverbrauch, selbst noch bei -64° eine klare, durchsichtige Kältemischung zu erzielen.

Nachdem das Viskosimeter in geeigneter Weise gefüllt, auf die gewünschte Temperatur gebracht und auch die Einwaage eingetragen worden war, konnte an das Hinauftreiben der Flüssigkeit durch die Kapillare in die obere Kugel des Apparates geschritten werden. Das bewerkstelligten wir mittels Wasserstoffdruckes, der in einem Kippapparat erzeugt und, wie aus der Figur ersichtlich, mit dem Viskosimeter verbunden wurde.

Um jeweils immer mit den gleichen Drucken arbeiten zu können, war zwischen die beiden Waschflaschen *P* und *R* ein Manometerrohr *Q* eingeschaltet worden. Für die Messungen unter Zusatz-

druck wurde nach Hinauftreiben der Flüssigkeit der Kippapparat am kapillaren Teil des Apparates angebracht und die freie Leitung am Trockensystem gegen Feuchtigkeitseindringen verschlossen. Da zum Hinauftreiben der Flüssigkeit wie auch als Zusatzdruck immer genau die gleichen Druckwerte genommen waren, so wurde von einer jedesmaligen Angabe des Druckes für jede Ablesung der Einfachheit halber abgesehen. Für die Messungen war die Verbindung mit dem Trockensystem wieder hergestellt worden. Bei geöffnetem Hahn *b* läßt man nun die Flüssigkeit abfließen und notiert die für das Passieren der beiden Marken notwendige Zeit mit der Stoppuhr.

Die Temperaturmessung geschah mit einem Toluolthermometer, das ständig in der Kältemischung stehen gelassen wurde. Selbstverständlich wurde der vollständige Angleich der Innentemperatur des Viskosimeters mit der der Kältemischung immer abgewartet. Dies war bei der großen Abhängigkeit der Strömungszeit von der Temperatur unbedingt erforderlich. Beweis dafür ist die Tatsache, daß sich bei Blindversuchen für scheinbar dieselbe Temperatur ganz verschiedene Strömungszeiten ergaben. Von einer ständigen Innentemperaturmessung mußte aus Platzmangel im Viskosimeter abgesehen werden. Andererseits wäre eine jeweilige Öffnung des Apparates zur Temperaturmessung mit zu großer Feuchtigkeitsgefahr verbunden gewesen. Der Temperatureinfluß auf die Ausströmungszeiten war ein ganz bedeutender. Wir konnten meistens für jeden Temperaturgrad eine Zu- und Abnahme von etwa einer Sekunde beobachten. Gearbeitet wurde bei -64° , -54° und -44° .

Zur Darlegung einer eventuellen Druckabhängigkeit ließen wir jede Lösung bei den obigen Temperaturen auch unter einem Zusatzdruck von 260 *mm* Wassersäule abfließen. Für jeden Temperaturpunkt führten wir eine Reihe von Ablesungen durch und verwendeten das Mittel daraus.

Nun noch einige Worte über die verwendeten Untersuchungssubstanzen.

Das Inulin, ein Schuchardt-Präparat, war vollständig aschefrei, hatte einen Drehungswinkel $[\alpha]_D = 36.70^{\circ}$ und zeigte keine Spur von Fehlingscher Reduktion. Diese Handelsware war aber im Ammoniak nicht vollständig löslich und mußte daher einer Umfällung aus Ammoniak unterzogen werden. Zu diesem Zwecke wurde es im flüssigen Ammoniak aufgelöst, was namentlich bei Siedetemperatur des Ammoniaks leicht vor sich ging. Von dem wenigen Ungelösten wurde dekantiert in ein zweites vorgekühltes Gefäß.

Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das so zurückgewonnene Inulin zunächst einige Stunden im gewöhnlichen Vakuum, dann im Hochvakuum bei 65° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so vorbehandelte Inulin löste sich jetzt im flüssigen Ammoniak leicht und vollständig mit schwach gelber Farbe auf.

Das Glykogen war zunächst zur direkten Verwendung unbrauchbar. Es löste sich ebenso wie Inulin nicht vollständig in Ammoniak auf und mußte in ähnlicher Weise wie dieses vorbehandelt werden. Es wurde in Ammoniak gelöst, vom Ungelösten dekantiert und schließlich im Hochvakuum bei nur 50° zur Gewichtskonstanz gebracht. Der lösliche Anteil zeigte einen Drehungswinkel von $[\alpha]_D = 178.4^{\circ}$.

Die Glukose, ein Analysenpräparat, war aschefrei, zeigte einen Drehungswinkel von $[\alpha]_D = 52.1^{\circ}$ und konnte direkt verwendet werden.

Der Rohrzucker, ebenfalls Analysenpräparat, hatte einen Drehungswinkel von $[\alpha]_D = 66.5^{\circ}$, war aschefrei, löste sich ebenso leicht wie Glukose in Ammoniak auf und brauchte daher nicht vorbehandelt werden.

Die Raffinose, ein aschefreies Analysenpräparat, löste sich leicht, doch mit stark gelber Farbe in Ammoniak auf. Sie zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D = 104.5$, die nach Rückgewinnung aus Ammoniak unverändert blieb.

Das Ammonnitrat war schließlich durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes auf 170° bis zur beginnenden Gasentwicklung entwässert worden. Apparativ sind über die an wässerigen Inulinlösungen im Vergleich mit Glukose und Rohrzucker durchgeführten Versuche nicht viel Worte zu verlieren. Verwendet wurde ein Ostwaldsches Viskosimeter in seiner einfachsten Form. Die Versuchstemperatur (13°) stellten wir durch Einhängen des Apparates in ein weites Wassergefäß her. Hier arbeiteten wir nur unter Atmosphärendruck.
