

schen Moleküls läßt sich kaum in die Micellar-chemie übernehmen. Es ist unzweckmäßig, die von uns als Hauptvalenzketten bezeichneten Einheiten, die ja verschiedene Länge besitzen, als Moleküle zu bezeichnen; denn ihre mittlere Größe läßt sich nicht mit den osmotischen Methoden einer Molekulargewichtsbestimmung feststellen, vielmehr ergeben diese das Gewicht einer aus vielen Ketten gebildeten Micelle. Deshalb ziehen wir den eindeutigen Ausdruck „Teilchengröße“ oder „durchschnittliche Micellengröße“ für diese vor. Zum mindesten sollte, wenn in Zukunft das Wort „Molekulargewicht“ gebraucht wird, angegeben werden, ob damit Micellargewicht oder Gewicht einer Hauptvalenzkette gemeint ist.

Wir sehen, daß in diesem Gebiete uns die gewohnten klassischen Begriffe der organischen Chemie

im Stiche lassen, oder daß wir sie nur mit Vorsicht verwenden können. Wir müssen dies klarstellen, um neue Begriffe aufbauen zu können, die für das gedankliche Eindringen in die neuen Probleme und zur Gewinnung von Fragestellungen experimenteller Art notwendig sind. Andererseits können wir konstatieren, daß uns die physikalischen Ergebnisse zusammen mit einer vertieften und präzisierten Strukturlehre zu einem Einblick in den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe geführt haben, der noch vor kurzem in weiter Ferne<sup>49)</sup> zu sein schien. [A. 163.]

<sup>49)</sup> Vgl. hierzu die Diskussion über hochmolekulare Verbindungen auf der Naturforschertagung in Düsseldorf 1926; referiert in Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973–3043 [1926]. Ferner den Abschnitt „Konstitutionsfragen“ in dem kürzlich erschienenen Buch von Heß: Die Chemie der Cellulose.

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. VI. Erzeugung und Messung von tiefen Temperaturen.

Von Dr. MARTIN RUHEMANN, Berlin.

(Eingeg. 8. Juni 1928.)

### I. Erzeugung tiefer Temperaturen<sup>1)</sup>.

Die Fortschritte, die in den letzten Jahrzehnten auf dem Gebiet der Tieftemperaturtechnik zu verzeichnen waren, sind bisher nur in ganz geringem Maße ins chemische Laboratorium eingedrungen. Das ist auch nicht weiter verwunderlich; handelt es sich ja im wesentlichen um Erzeugung und Messung extrem tiefer Temperaturen — etwa unterhalb  $-253^{\circ}$ , dem Siedepunkt des Wasserstoffs —, bei denen alle chemischen Systeme bereits viel zu weit eingefroren sind, um eine merkbare Reaktionsgeschwindigkeit aufzuweisen. Für eigentlich chemische Vorgänge haben also die tiefen Temperaturgebiete nur wenig Interesse, um so mehr aber für die den Chemiker interessierenden mehr physikalischen Prozesse der Gasverflüssigung und -reinigung. Die Trennung der Gase nach dem sogenannten Rektifikationsverfahren ist wohl das wichtigste Anwendungsgebiet der Tieftemperaturtechnik geblieben. Reine Gase wären bekanntlich ohne Gasverflüssigung jedenfalls in größeren Mengen kaum denkbar.

Auf eine weitere für den Chemiker sehr wichtige Anwendung der tiefen Temperaturen weist der Wärmesatz von NERNST, der es gestattet, chemische Gleichgewichte mit Hilfe thermischer Daten zu berechnen, und die Bestimmung dieser Daten bei sehr tiefen Temperaturen erfordert. Die von NERNST und seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiet angestellten Untersuchungen haben viel dazu beigetragen, das Interesse der Wissenschaft auf die bei tiefen Temperaturen auftretenden Erscheinungen zu lenken.

Noch mehr als die chemische ist die physikalische Forschung von den Errungenschaften der Tieftemperaturtechnik befruchtet worden. Die Wärmebewegung, die ja für den Chemiker von überragender Bedeutung ist, da sie überhaupt erst eine Reaktionsfähigkeit seiner Substanzen hervorruft, wirkt auf die mit den Elementarprozessen sich befassende physikalische Forschung häufig störend ein. Viele Erscheinungen treten erst dann rein hervor, wenn diese Wärmebewegung bereits in hohem Maße beseitigt ist. Es sei nur an die Versuche über Fluoreszenz bei tiefen Temperaturen erinnert, insbesondere an die (zwar noch nicht recht geglückte) Er-

forschung des Nordlichtspektrums, ferner an die magnetischen Erscheinungen und die Entdeckung der Supraleitfähigkeit.

Es soll an dieser Stelle versucht werden, eine ganz kurze Darstellung der Methoden der Kälteerzeugung zu geben mit besonderer Berücksichtigung solcher Verfahren, die für das Laboratorium in Betracht kommen.

### 1. Temperaturen oberhalb flüssiger Luft.

Die „ganz hohen“ Temperaturen unmittelbar unter dem Eispunkt, die mit den üblichen Kältemischungen zu erreichen sind, sollen hier nicht behandelt werden, da sie jedem Chemiker vertraut sind. Temperaturen bis zu  $-78^{\circ}$  herab sind mit einer Mischung von fester Kohlensäure mit Äther, Toluol oder Alkohol erreichbar. Die trockene, feste Kohlensäure eignet sich als Kühlmittel schlecht, da sie sich nur unvollkommen an die zu kühlende Substanz anschießt und der Wärmeausgleich mithin sehr lange dauert. Den besten Wärmeausgleich erzielt man mit einem breiartigen Gemisch von Kohlensäure mit der entsprechenden Flüssigkeit. Gibt man feste Kohlensäure in ein Dewargefäß, das man mittels einer Gummimanschette durch einen Deckel mit Schlauchansatz verschließt, so kann man durch Erniedrigung des Sublimationsdruckes mit Hilfe einer kräftigen Vakuumpumpe Temperaturen bis etwa  $-104^{\circ}$  erreichen. Noch tiefer wird man ohne Zuhilfenahme von flüssiger Luft mit einfachen Mitteln schwerlich kommen.

Um eine beliebige Temperatur oberhalb der der flüssigen Luft festzuhalten, finden eine Anzahl von zum Teil automatisch einstellbaren Kryostaten Verwendung. Flüssigkeitskryostaten, in denen Petroläther durch einen kalten Luftstrom bis  $-150^{\circ}$  abgekühlt und auch auf jeder Zwischentemperatur gehalten werden kann, sind von HENNING<sup>2)</sup> gebaut worden. Sie lassen flüssige Luft in einem Dewargefäß langsam verdampfen und den kalten Dampf durch die Flüssigkeit perlen. Durch Regulierung des Luftstromes kann jede Temperatur eingestellt werden. An die Stelle des Petroläthers kann auch Pentan treten. KANOLT<sup>3)</sup> hat eine Anzahl von unverbrennlichen Flüssigkeiten angegeben, die zum Teil auch bis  $-150^{\circ}$  verwendbar sind. Der Metallkryostat von HENNING und STOCK<sup>4)</sup> besteht im

<sup>1)</sup> Siehe insbesondere W. MEISSNER, Erzeugung tiefer Temperaturen und Gasverflüssigung, Handbuch der Physik XI, 272 ff.

<sup>2)</sup> F. HENNING, Ztschr. Instrumentenkunde 33, 33 [1913].

<sup>3)</sup> Ztschr. ges. Kälteindustrie 34, Heft 1, S. 13 [1927].

<sup>4)</sup> HENNING u. STOCK, Ztschr. Physik 4, 231 [1921].

wesentlichen aus einem etwa 4 kg schweren, durchbohrten Aluminiumklotz, der sich in einem Dewargefäß befindet. Indem flüssige Luft dauernd in die Bohrung hineintropft, kann man durch Regulierung des Zuflusses die Temperatur bequem einstellen. In der letzten Zeit werden auch zuweilen Gaskryostaten verwendet. Man läßt Wasserstoff durch eine in flüssige Luft tauchende Spirale fließen und darauf den Versuchskörper umspülen. Auch hier gestattet die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit das Einstellen auf eine beliebige Temperatur. Der von A. Simon<sup>5)</sup> konstruierte Dampfdruckkryostat wird durch Änderung des Sättigungsdruckes über einer Flüssigkeit eingestellt. Die Verwendung verschiedener Flüssigkeiten je nach dem gewünschten Temperaturgebiet ist zwar etwas umständlich, jedoch ist der Apparat einfach und leicht aufzubauen und verbürgt nach den Angaben des Verfassers eine vorzügliche Konstanz der Temperatur.

## 2. Die Verflüssigung der Gase.

Von den älteren Verfahren zur Verflüssigung der Luft und der sogenannten permanenten Gase seien hier drei kurz erwähnt.

Das Kaskadenverfahren von Pictet<sup>6)</sup> stammt aus dem Jahre 1878. Es hat zwar einen recht guten Wirkungsgrad, ist aber etwas kompliziert, so daß es nur noch selten angewendet wird. Jedoch werden im Leidener Institut, dem größten Kältelaboratorium der Welt, noch heute große Mengen flüssiger Luft auf diesem Wege hergestellt. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Erniedrigung des Dampfdruckes über einer Flüssigkeit eine genügende Abkühlung erfolgt, um die kritische Temperatur einer zweiten Substanz zu unterschreiten, die sodann verflüssigt wird. Durch Abpumpen des Dampfes über dieser Substanz kann diese zur weiteren Vorkühlung verwendet werden. Mit Hilfe von vier Stufen ist Pictet bis zur flüssigen Luft vorgedrungen.

Die von Kamerlingh-Onnes<sup>7)</sup> in Leiden verwendeten Substanzen sind aus folgender Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.

Substanz	T <sub>s</sub>	p <sub>1</sub> Atm.	T <sub>1</sub>	p <sub>2</sub> cm	T <sub>2</sub>
Chlormethyl . . .	— 24°	6	15°	20	— 87°
Äthylen . . .	— 105°	3	— 87°	2,7	— 145°
Sauerstoff . . .	— 183°	18	— 145°	20	— 193°
Luft . . . . .	— 193°	1	— 193°	—	—

T<sub>s</sub> bedeutet den normalen Siedepunkt der Substanz, p<sub>1</sub> und T<sub>1</sub> den Druck des komprimierten Gases und den dadurch erzielten höheren Siedepunkt, p<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> dementsprechend den verminderten Druck und die damit verbundene tiefere Temperatur.

Mit der Verflüssigung des Stickstoffs ist die Leistungsfähigkeit des Kaskadenverfahrens zunächst erschöpft. Es existiert keine einfache Zwischensubstanz, die es ermöglicht, den Wasserstoff, dessen kritische Temperatur bei etwa 33° abs. (— 240°) liegt, zu verflüssigen\*).

Hier greift das Lindeverfahren<sup>8)</sup> ein, mit dem im Jahre 1898 von Dewar<sup>9)</sup> der Wasserstoff, 1908 von Kamerlingh-Onnes<sup>10)</sup> das Helium zum ersten Male

<sup>5)</sup> A. Simon, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 568 [1927].

<sup>6)</sup> R. Pictet, Compt. rend. Acad. Sciences 85, 1214, 1220 [1878].

<sup>7)</sup> H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 158 [1926].

<sup>8)</sup> Doch siehe § 3.

<sup>9)</sup> Für Literaturangaben siehe Meißner, Handbuchartikel, S. 299.

<sup>10)</sup> J. Dewar, Journ. chem. Soc. London 73, 529 [1898].

<sup>11)</sup> H. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 108 [1908].

verflüssigt wurden, und das heute ganz allgemein zur Luftverflüssigung verwendet wird. Es beruht auf einer Verbindung des Gegenstromprinzips mit dem Joule-Thomson-Effekt, d. h. der Abkühlung, die unter Umständen eintritt, wenn ein komprimiertes Gas ohne Arbeitsleistung etwa durch ein Drosselventil entspannt wird. Bei der Luft findet tatsächlich schon bei Zimmertemperatur eine solche Abkühlung statt, der Wasserstoff jedoch erwärmt sich bei der Entspannung, wenn er nicht zuvor mit flüssiger Luft vorgekühlt wird. Überhaupt ist der erwünschte negative Joule-Thomson-Effekt eine Funktion der Temperatur und wird mit fallender Temperatur immer günstiger. Um Helium zu verflüssigen, ist es notwendig, mit flüssigem Wasserstoff vorzukühlen, der unter stark vermindertem Druck siedet, um bei der Entspannung des Heliums eine Abkühlung zu erzielen.

Das entspannte abgekühlte Gas fließt nun durch einen Gegenströmer, in dem es das neu hinzuströmende warme Gas vorkühlt, das so bereits bei erniedrigter Temperatur in das Entspannungsventil gelangt und durch die Entspannung weiter abgekühlt wird. Durch fortgesetzte Wiederholung dieses Vorganges wird das Gas schließlich verflüssigt.

Die praktische Ausbeute an flüssiger Luft beim Lindeverfahren hängt in hohem Maße von der Größe der Anlage ab. Größere Anlagen erfordern für 1 kg flüssige Luft etwa 1 kWh.

Der von Meißner<sup>11)</sup> nach der Linde-Methode angegebene Wasserstoffverflüssiger der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt liefert pro Stunde etwa 6 Liter flüssigen Wasserstoff. Eine kleinere Anlage, die in jedem wissenschaftlichen Institut betrieben werden kann, wurde von Nernst<sup>12)</sup> gebaut und gibt etwa ½ Liter in der Stunde.

Das Claude-Verfahren<sup>13)</sup>, welches sich der Abkühlung eines Gases bedient, das sich unter Arbeitsleistung ausdehnt, wird in Frankreich vielfach verwendet. Theoretisch ist dieses Verfahren rationeller als das von Linde, da die so erzielte Abkühlung stets größer ist als der Joule-Thomson-Effekt, doch ist die tatsächliche Leistung ungefähr dieselbe, da die praktische Ausführung Schwierigkeiten bereitet.

## 3. Das Adsorptions-Kälte-Verfahren.

Vor kurzem ist von Simon<sup>14)</sup> ein Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen angegeben worden, das durch seine Einfachheit auffällt und wohl geeignet ist, auch in anderen Temperaturgebieten als Kältemaschine zu dienen.

Es ist bekanntlich nicht möglich, durch Erniedrigung des Dampfdruckes über siedendem Wasserstoff die kritische Temperatur des Heliums, 5,2° abs., zu erreichen. Hier herrschen in der Tat dieselben Verhältnisse wie zwischen Luft und Wasserstoff. Simon benutzt nun als Zwischensubstanz im Pictetschen Sinne ein an ein Adsorptionsmittel gebundenes Gas. Als Adsorbens verwandte er zunächst Holzkohle, bei den späteren Versuchen Chabasit, ein Mineral der Zeolithgruppe. Die Anordnung wird durch die Abbildung erläutert. Das ausgeglühte und dadurch möglichst vollständig entgaste Adsorptionsmittel befindet sich im Gefäß A, das durch den Mantel G vom Dewargefäß D ge-

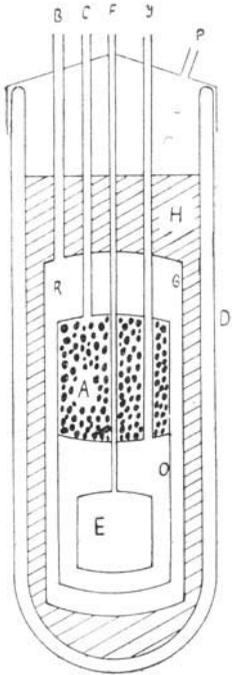
<sup>11)</sup> W. Meißner, Naturwiss. 13, 695 [1925]; Physikal. Ztschr. 26, 689 [1925].

<sup>12)</sup> W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 17, 735 [1911].

<sup>13)</sup> G. Claude, Air liquide, oxygene, azote, Paris 1909.

<sup>14)</sup> F. Simon, Physikal. Ztschr. 27, 790 [1926]; Ztschr. ges. Kälteindustrie 34, 12 [1927].

trennt wird, welches mit flüssigem Wasserstoff gefüllt ist. Durch P wird der Dampfdruck dieses Wasserstoffs so weit erniedrigt, daß sich eine Temperatur von  $13^{\circ}$  abs. einstellt<sup>14a)</sup>. Diese Temperatur teilt sich durch den Raum R, der mit Heliumgas zum Wärmeausgleich ge-



füllt ist, der Substanz in A mit. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird durch C Helium unter 5 Atm. Überdruck in A geleitet und in großen Mengen adsorbiert, in dem die Adsorptionswärme an den Wasserstoff in D abgeleitet wird. Hierauf wird das Gefäß R durch B evakuiert, so daß A nunmehr thermisch isoliert ist, und das adsorbierte Helium mit einer kräftigen Vakuumpumpe durch C abgepumpt. Die gebundene Adsorptionswärme ist so groß, daß die Temperatur in A nach kurzer Zeit unter  $4^{\circ}$  abs. sinkt. Man kann dann durch das dünne Rohr F Helium in das Experimentiergefäß E hineinkondensieren, das durch den evakuierten Raum O dauernd thermisch isoliert bleibt. In diesem Gefäß E, dessen Temperatur durch Abpumpen weiter erniedrigt werden kann, können die Versuche vorgenommen werden. Das überaus einfache Verfahren gestattet auch, von

Luft ausgehend, in einer einzigen Stufe Wasserstoff zu verflüssigen und sollte zur Herstellung kleinerer Mengen von flüssigem Wasserstoff und Helium als Laboratoriumsverfahren wertvolle Dienste leisten.

Bekanntlich folgt aus dem Nernstschen Wärmesatz die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts. Dementsprechend wird auch die Kälteerzeugung bei den tiefsten Temperaturen immer schwieriger. Kamerlingh-Onnes ist es gelungen, mit Hilfe einer großen Anzahl von parallel geschalteten Pumpen den Dampfdruck des Heliums so weit zu erniedrigen, daß eine Temperatur von etwa  $1^{\circ}$  abs. erreicht wurde<sup>14b)</sup>. Debye<sup>14c)</sup> hat auf die Möglichkeit hingewiesen, durch magnetische Prozesse zu noch tieferen Temperaturen zu gelangen.

## II. Messung tiefer Temperaturen<sup>14)</sup>.

Zu einer strengen Definition der Temperatur gelangt man auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Jedoch ist die sich so ergebende thermodynamische Skala von Kelvin nur schwer zu verwirklichen<sup>15)</sup>. Eine praktisch anwendbare genaue Temperaturskala ergibt sich durch den Begriff des idealen Gases auf Grund der Gesetze von Charles und Gay-Lussac, welche aussagen, daß Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient aller Gase gleich und von der Temperatur unabhängig sind<sup>16a)</sup>. Durch Regnault wissen wir, daß die Abweichungen von diesen Gesetzen

bei abnehmendem Druck immer kleiner werden, so daß wir durch Extrapolation auf unendlich kleinen Druck zum Begriff des idealen Gases gelangen, sowie zu einem absoluten Nullpunkt ( $-273,20^{\circ}$  der Celsiusskala<sup>17)</sup>, der eine ganz bestimmte physikalische Bedeutung hat, nämlich das Verschwinden des Gasvolumens bei endlichem Druck bzw. des Druckes bei endlichem Volumen.

Zur Füllung von Gasthermometern wurde bis vor kurzem Wasserstoff verwendet. In der letzten Zeit hat man wegen seines niedrigeren Siedepunktes Helium eingeführt. Die Gasthermometer, die zum Teil bei konstantem Volumen, zum Teil bei konstantem Druck arbeiten, sind wohl hinreichend bekannt, so daß eine Beschreibung an dieser Stelle wegfallen kann.

Als Fixpunkte zur Eichung von Gasthermometern sowie allen anderen Vorrichtungen zur Temperaturmessung eignen sich bei tiefen Temperaturen hauptsächlich die Siedepunkte der kondensierten reinen Gase, die folgende Tabelle zeigt:

Helium . . . . .	$-268,9^{\circ}$ C
Wasserstoff . . . . .	$-252,8^{\circ}$ C
Stickstoff . . . . .	$-196,7^{\circ}$ C
Argon . . . . .	$-186,8^{\circ}$ C
Sauerstoff . . . . .	$-183,0^{\circ}$ C

Dazu kommen noch für höhere Temperaturen die Erstarrungspunkte von

Schwefelkohlenstoff bei . . . . .	$-112,1^{\circ}$ C
Chloroform bei . . . . .	$-63,8^{\circ}$ C
Chlorbenzol bei . . . . .	$-45,6^{\circ}$ C
Quecksilber bei . . . . .	$-38,9^{\circ}$ C

Ein Gas verhält sich um so weniger „ideal“, weicht um so mehr von den idealen Gasgesetzen ab, je größer sein Druck ist und je näher es sich seinem Kondensationspunkt befindet. Zur Messung von Temperaturen, die in der Nähe von und insbesondere unter dem Siedepunkt des Wasserstoffs liegen, kann das Wasserstoffthermometer nicht verwendet werden. Auch durch Herabsetzen des Gasdruckes kann nur geringe Abhilfe geschaffen werden, da bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung der Sättigungsdruck des Wasserstoffs sehr klein wird, was die Meßgenauigkeit außerordentlich herabsetzt. Zur Messung sehr tiefer Temperaturen benutzt man sowohl in der physikalisch-technischen Reichsanstalt wie auch im Leidener Kältelaboratorium das Heliumthermometer, das noch weiter vorzudringen gestattet. Der normale Siedepunkt des Heliums liegt bei  $4,29^{\circ}$  abs., und bis in dieses Gebiet und noch tiefer kann man das Heliumthermometer bei geringem Anfangsdruck benutzen. Eine allzu weitgehende Druckerniedrigung führt außer zu der schon erwähnten Abnahme der Meßgenauigkeit auch zu anderen Schwierigkeiten, indem der sogenannte Knudsen-Effekt<sup>18)</sup> störend einwirkt, auf den hier nicht weiter eingegangen werden kann. Man ist bei diesen tiefsten Temperaturen dazu übergegangen, die Abweichungen des Heliums von den idealen Gasgesetzen teils experimentell, teils rechnerisch zu ermitteln, um so durch Anbringung von Korrekturen das Heliumthermometer auf das ideale Gasthermometer zu beziehen<sup>19)</sup>. Diese Arbeiten sind sehr mühsam und langwierig und die Schwierigkeiten häufen sich, genau wie bei der Kälteerzeugung, bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt.

<sup>14a)</sup> Durch einen Kunstgriff gelangt man sogar bis  $9^{\circ}$  abs.

<sup>14b)</sup> Comm. Leiden, 159.

<sup>14c)</sup> Ann. d. Physik, 81, 1154 [1926].

<sup>15)</sup> Siehe insbesondere F. Henning, Artikel Temperaturmessung, Handb. d. Physik IX, 521 ff. sowie „Temperaturmessung“, Braunschweig 1915.

<sup>16)</sup> Siehe z. B. F. Simon u. F. Lange, Ztschr. Physik 15, 312 [1923].

<sup>16a)</sup> Hierin ist bereits das Boylesche Gesetz  $pV = \text{const.}$  bei konstanter Temperatur enthalten, welches also eine Prüfung der beiden anderen Gesetze gestattet.

<sup>17)</sup> Für die Entstehung der Celsiusskala und für Geschichtliches: F. Henning, Temperaturmessung, S. 2.

<sup>18)</sup> M. Knudsen, Ann. Physik 81, 205, 83, 1495 [1910].

<sup>19)</sup> Z. B. Holborn u. Otto, Ztschr. Physik 38, 359 [1926]; Boks u. Kamerlingh-Onnes, Comm. Leiden 170 [1924].

Das Gasthermometer ist in der Dimensionierung wenig handlich und äußerst umständlich im Gebrauch. Man war schon seit langem bestrebt, es durch zweckmäßigere, sogenannte sekundäre Thermometer zu ersetzen, die, mit dem Gasthermometer geeicht, für viele Temperaturgebiete an seine Stelle treten konnten.

1. Die in der Technik und für den Hausgebrauch viel verwendeten Flüssigkeitsthermometer werden für feinere wissenschaftliche Messungen nur selten gebraucht. Die bequeme Ablesung wird durch die umständliche Eichung illusorisch. Dazu kommt bei tiefen Temperaturen noch der Umstand, daß die meisten Flüssigkeiten gefrieren oder zum mindesten zäh werden. Unter dem Schmelzpunkt des Quecksilbers kommen folgende Flüssigkeiten in Betracht: Toluol bis  $-90^{\circ}$ , Äthylalkohol bis  $-100^{\circ}$ , Petroläther und Pentan bis  $-190^{\circ}$ . Diese Flüssigkeiten zeigen alle folgende Nachteile gegenüber dem Quecksilber: a) sie sind schlechte Wärmeleiter und nehmen die Temperatur nur langsam an, b) sie benetzen die Wände und können erst abgelesen werden, nachdem die an den Wänden hängenden Tröpfchen hinabgelaufen sind.

2. Das genaueste und handlichste aller sekundären Thermometer, das auch besonders für tiefe Temperaturen immer mehr an Bedeutung gewinnt, ist das Platinwiderstandsthermometer. Der elektrische Widerstand aller reinen Metalle steigt bekanntlich mit der Temperatur. Es ist nun leicht, Widerstände nach der Potentialmethode oder mit der Wheatstone'schen Brücke mit großer Genauigkeit zu bestimmen, und da die dünnen Drahtwicklungen sehr wenig Raum benötigen, ist das Widerstandsthermometer außerordentlich bequem und handlich. Man hat Platin aus verschiedenen Gründen gewählt: es wird von der Luft nicht angegriffen, es hat einen ziemlich hohen spezifischen Widerstand und der Widerstandsabfall mit der Temperatur erfolgt verhältnismäßig einfach und regelmäßig. Für Temperaturen, die mit flüssiger Luft erreichbar sind, haben Holborn, Scheel und Henning<sup>20)</sup> Tabellen veröffentlicht, die das Verhältnis  $W_T : W_0$  von Platin als Funktion der Temperatur darstellen. Neuere Messungen von Henning<sup>21)</sup> haben auch das Wasserstoffgebiet erschlossen.

Da kleine Verunreinigungen im Temperaturkoeffizienten des Widerstandes sehr große Unterschiede hervorrufen, ist es notwendig, möglichst reines Platin zu verwenden, wie es etwa von Heraeus ausdrücklich für Thermometerzwecke geliefert wird. Ferner darf der Draht nicht zu fest gewickelt werden, da die thermische Ausdehnung des Spulkörpers ihn sonst zerreißen oder zum mindesten Spannungen verursacht, die sich in Widerstandsänderungen bemerkbar machen können. Die Zuleitungsdrähte wählt man zweckmäßig aus Konstantan, dessen Widerstand bei mittleren Temperaturen fast temperaturunabhängig ist. In sehr tiefen Gebieten wird jedoch der Temperaturkoeffizient etwas erheblicher, und zwar beträgt er im Heliumgebiet etwa  $1\text{‰}$  pro Grad. In diesem sehr tiefen Gebiet, wo der Temperaturkoeffizient des Platinwiderstandes bereits verschwindend klein ist, wird sogar Konstantan häufig direkt als Widerstandsthermometer verwendet. Außer dem Platinthermometer hat auch das Bleithermometer auf Anregung von Nernst<sup>22)</sup> eine gewisse Bedeutung

erlangt, das, zumal für Wasserstofftemperaturen, einige Vorteile bietet.

Den Widerstandsthermometern ist nach tiefen Temperaturen hin eine Grenze dadurch gesetzt, daß der elektrische Widerstand der meisten Metalle, so auch z. B. des Platins, bei Annäherung innerhalb erreichbarer Reinheitsgrade an den absoluten Nullpunkt von der Temperatur unabhängig wird. Die sogenannten Supraleiter, deren Widerstand bei einer ganz bestimmten, allerdings sehr tiefen Temperatur innerhalb weniger Hundertstel Grad unmeßbar klein wird, scheiden unterhalb dieser Temperatur von selber aus. Dieser Punkt liegt beim Blei am höchsten bei  $-265,8^{\circ}$ , also  $7,4^{\circ}$  abs. Die übrigen Metalle, die sich bisher als Supraleiter erwiesen haben, besitzen folgende „Sprungpunkte“:

Quecksilber . . . .	$-268,94^{\circ}$ C
Zinn . . . . .	$-269,37^{\circ}$ C
Indium . . . . .	$-269,69^{\circ}$ C
Thallium . . . . .	$-270,82^{\circ}$ C

3. Über ein weiteres sekundäres Thermometer, das Thermoelement, soll hier nur knapp berichtet werden, da es sich eher für hohe als für tiefe Temperaturen eignet. Die Thermokraft nimmt mit sinkender Temperatur stark ab, wie auch aus dem Nernst'schen Wärmesatz gefolgert werden kann. Dennoch ist bis zu Wasserstofftemperaturen herab das Element Kupfer-Konstantan von Nernst vielfach verwendet worden<sup>23)</sup>. Die Meßgenauigkeit leidet an mangelnder Reproduzierbarkeit, da die Thermolemente sich mit der Zeit stark verändern. Außer Kupfer-Konstantan ist auch Eisen-Konstantan häufig benutzt worden, so wie auch bei sehr tiefen Temperaturen das Gold-Silber-Element. Eine einfache Beziehung zwischen Thermokraft und Temperatur besteht im allgemeinen nicht, und man ist mithin auf Eichung und das Aufstellen von Tabellen angewiesen.

4. Das Dampfdruckthermometer, welches die Temperatur aus dem Druck des gesättigten Dampfes bestimmt, hat den Vorteil einer bequemen Ablesung und einer großen Genauigkeit. Henning und Stock<sup>24)</sup> haben die Dampfdrucke einer großen Anzahl von Flüssigkeiten sehr genau gemessen, mit deren Hilfe das ganze Gebiet von Zimmertemperatur bis zur flüssigen Luft überbrückt ist. Da auch die Dampfdrucke von Wasserstoff<sup>25)</sup> und Helium<sup>26)</sup> bekannt sind, ist dieses Thermometer für fast alle Temperaturen verwendbar. Zur Interpolation eignet sich die Nernst'sche Näherungsformel<sup>27)</sup>

$$\log p = \frac{A}{T} + 1,75 \log T - BT + C,$$

wobei A, B und C Materialkonstanten sind, die für die meisten in Betracht kommenden Substanzen bekannt sind und im übrigen durch geeignete Fixpunkte festgelegt werden können. Die genaue Dampfdruckformel erfordert die Kenntnis der spezifischen Wärmen des Kondensats bis zu tiefen Temperaturen hinab, sowie der Verdampfungswärme und der sogenannten chemischen Konstante, Größen, welche zum Teil nicht hinreichend bekannt sind.

5. Es erscheint noch von Interesse, auf eine weitere, bereits mehrfach vorgeschlagene Möglichkeit hinzu-

<sup>20)</sup> Holborn, Scheel u. Henning, Wärmetabellen der P. T. R. 1919, Vieweg.

<sup>21)</sup> F. Henning, Ztschr. Physik 40, 775 [1927].

<sup>22)</sup> W. Nernst, Theor. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 31, Knapp, Halle 1918. Nernst u. Schwerts, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 555 [1914].

<sup>23)</sup> Nernst u. Schwerts, ebenda.

<sup>24)</sup> Henning u. Stock, Ztschr. Physik 4, 226 [1921].

<sup>25)</sup> F. Henning, ebenda 40, 775 [1927].

<sup>26)</sup> H. Kamerlingh-Onnes u. S. Weber, Comm. Leiden 147b [1916].

<sup>27)</sup> W. Nernst, Theorie u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes S. 109.

weisen, sehr tiefe Temperaturen zu bestimmen. Debye<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen die spezifische Wärme aller festen Körper proportional der dritten Potenz der Temperatur

<sup>2)</sup> P. Debye, Ann. Physik 39, 789 [1912].

gegen Null abfallen muß. Dieses Debye'sche T<sup>3</sup>-Gesetz ist bei Wasserstofftemperaturen bereits für sehr viele Körper streng erfüllt und kann dann beliebig nach tiefen Temperaturen zu extrapoliert werden. Es liegt also nahe, die spezifische Wärme als direktes Maß für diese extrem tiefen Temperaturen zu benutzen. [A. 118.]

## Reduktionswirkung der Zuckerarten und Zuckerzerfall.

Von Prof. Dr. F. FISCHLER, Dr. K. TÄUFEL und Dr. S. W. SOUCI.

Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.

(Eingeg. 23. Mai 1928.)

**Inhalt:** An Hand einer Zusammenstellung der zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung reduzierender Zuckerarten gebräuchlichen Reagenzien sowie auf der Grundlage eigener Untersuchungen wird der Schluß gezogen, daß die reduzierenden Eigenschaften der Zuckerarten in alkalischer Lösung nicht der ungespaltenen Molekel zukommen, sondern daß primär eine Aufspaltung der Hexosemoleküle unter Einfluß von Hydroxylionen in 3-Kohlenstoffketten erfolgt, die ihrerseits Träger der Reduktionswirkung sind. Diese Schlußfolgerungen machen den nichtstöchiometrischen Verlauf der Reduktion im alkalischen Medium verständlich. Sie stehen andererseits in Übereinstimmung mit dem biologischen Verhalten des Traubenzuckers.

Als beherrschende Methode zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten dient seit langer Zeit die Reduktion alkalischer Kupfersalzlösungen. Die Menge des hierbei entstehenden Cuprooxydes wird gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt, woraus sich Rückschlüsse auf die Menge des reduzierenden Zuckers ergeben. Menge des angewendeten Zuckers und Menge des gebildeten Cuprooxyds stehen in einem bestimmten Verhältnis, aber nur dann, wenn bestimmte Versuchsbedingungen innegehalten werden. Ändert man diese, so ergeben sich andere Werte für die Zuckermenge, und zwar im allgemeinen höhere, wenn die Erhitzungsdauer verlängert und die Alkalikonzentration erhöht wird, niedrigere, wenn man Erhitzungszeit und Alkalikonzentration vermindert.

Die gleichen Beobachtungen lassen sich für andere alkalische Metallsalzlösungen (Quecksilber, Wismut) machen, die durch Zucker reduziert werden.

Die Grundlagen für die Methoden der quantitativen Zuckerbestimmung durch alkalische Oxydantien sind somit im wesentlichen empirisch, da nur ganz bestimmte und für jeden Einzelfall wechselnde Versuchsbedingungen genaue Werte für die Reduktionsgröße und somit für die Menge des vorhandenen Zuckers ergeben. Dem entspricht die Tatsache, daß der Zuwachs von Cuprooxyd (z. B. in den Tabellen von Bertrand) und die Menge des angewandten Zuckers nicht proportional sind. Nur durch mühevollen Bestimmungen mit Zuckerlösungen bekannten Gehaltes konnten brauchbare Zuckerreduktionstabellen erhalten werden.

Was besagen diese Tatsachen aber für eine chemische Betrachtung der Reduktionsvorgänge bei der Zuckerbestimmung? Doch wohl dies, daß ihnen im alkalischen Medium keine stöchiometrischen Umsetzungen zugrunde liegen, da man sonst Proportionalität zwischen dem gebildeten Cuprooxyd und der Menge der angewendeten Zucker erwarten müßte. Somit ist der eigentliche Grund des für die Zucker als so charakteristisch geltenden Reduktionsvermögens streng genommen noch unbekannt. Allgemein pflegt man zwar ihre Aldehydnatur dafür heranzuziehen. Aber abgesehen davon, daß auch die Ketozucker reduzieren (Fructose) und Ketone im allgemeinen keine direkten Reduktionswirkungen ausüben, muß nachdrücklich hervorgehoben werden, daß die Kriterien für die Aldehydnatur der Aldosen durchaus nicht gesichert sind. Denn eine ganze Reihe von Reaktionen auf Aldehyde versagt bei ihrer Anwendung z. B. auf Glykose. So röten Traubenzuckerlösungen weder

Schiff'sches Reagens noch lagern sie merklich Bisulfit an, und auch die Addition von Blausäure erfolgt nur nach Vorbehandlung mit Ammoniak, also erst in alkalischer Lösung. Aus so unsicher begründeten Vorstellungen über die Aldehydnatur generell wesentliche und charakteristische chemische Wirkungen der Zucker abzuleiten, dürfte ernsthaften Bedenken begegnen. Diese Zweifel werden verstärkt, wenn man sich die überaus große Empfindlichkeit der Zucker gegenüber den geringsten Konzentrationen an Alkali vergegenwärtigt, wobei grundlegende Veränderungen hauptsächlich der Reduktionswirkung der Zucker auftreten. Denn eine auch nur kurze Erhitzung selbst mit recht geringen Alkalimengen bewirkt neben der Karamelisierung eine sehr bedeutende Verstärkung der Reduktionswirkung, die man am einfachsten in folgender Weise demonstrieren kann. Kühlt man durch Alkalieinwirkung in der Hitze behandelte Zuckerlösungen sofort unter einem Wasserstrahl auf Zimmertemperatur ab und setzt zu solchen Lösungen Fehling's Reagens, so tritt eine fast momentane Reduktion des Kupfersalzes ein. Schon nach wenigen Minuten bildet sich ein deutlicher Bodensatz von Cuprooxyd. Im Gegensatz dazu ist bekannt, daß Zuckerlösungen ohne Vorbehandlung mit Alkali Fehling'sche Lösung in der Kälte nur nach längerer Zeit (15–20 Minuten) und auch nur sehr schwach reduzieren.

F. Fischler<sup>1)</sup> hat in neueren Untersuchungen mittels der Alkali-Destillationsmethode der Zucker zeigen können, daß die erste chemisch faßbare Einwirkung von Hydroxylion auf Glykose in ihrer Aufspaltung in 3-Kohlenstoff-Ketten besteht: im Destillate tritt sehr rasch Methylglyoxal auf. Im Rückstand findet sich aber bei besonderer Anordnung der Versuche Glycerinaldehyd resp. Dioxyaceton. Die Isolierung der 3-Kohlenstoff-Spaltprodukte gelang in Form ihrer Osazone. Ihre Identifizierung wurde durch Bestimmung der Schmelzpunkte und durch Elementaranalyse gesichert. F. Fischler hat seine Versuche sehr umfänglich dadurch gestützt, daß er einmal zeigte, daß Glykose auch bei sehr geringer Alkalikonzentration (m/1500 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) unter Methylglyoxal-Abspaltung zerfällt, daß m/50- bis m/25-Sodalösungen auf die Methylglyoxalbildung am günstigsten wirken, daß höhere Alkalikonzentrationen die Ausbeute an Methylglyoxal aber vermindern und daß endlich ein Zusatz von Natriumsulfit die beste Ausbeute an Methylglyoxal unter gleichzeitiger

<sup>1)</sup> F. Fischler, Über Zuckerspaltung unter der Wirkung stark verdünnten Alkalis. I. Mitt. Hoppe-Seyler's Ztschr. physiol. Chem. 157, 1 [1928]. Derselbe, II. Mitt., ebenda 165, 53 [1927]. III. Mitt., ebenda 165, 68 [1927].