

## Einwirkung von Natrium auf Phenyl-essigester.

6.9 g Natrium (1 Atom) in Pulverform wurden mit 150 g absol. Äther überschichtet und mit 51 g Phenyl-essigester (0.04 Mol. Überschuß) unter Erwärmung auf dem Wasserbade umgesetzt (Reaktionsdauer etwa  $2\frac{1}{2}$  Std.). Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung von der ungelösten Natriumverbindung vorsichtig abdekantiert. Der Rückstand wurde noch 2-mal mit Äther ausgewaschen und die Auszüge mit der ätherischen Lösung (1) vereinigt. Diese und der Rückstand (2) wurden dann getrennt weiter untersucht.

Die ätherische Lösung (1) wurde mit Wasser versetzt. Hierbei gingen die sauren Produkte als Natriumsalz in die wäßrige Lösung (a). Die neutralen Produkte blieben dagegen in der ätherischen Lösung (b) zurück.

a) Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Essigsäure angesäuert und die dabei abgeschiedenen sauren Produkte mit Äther aufgenommen. Ein Teil derselben ließ sich mit Soda-Lösung extrahieren; nach dem Ansäuern mit Essigsäure: 4.5 g, hauptsächlich aus Phenyl-essigsäure bestehend. Der in der ätherischen Lösung zurückgebliebene, durch Soda nicht neutralisierbare Anteil, ein dickes, braunes Öl, wog 4.1 g.

b) Die ätherische Lösung wurde eingesengt und der Rückstand mit Petroläther verrieben. Hierbei schieden sich 16 g eines festen, krysalloidschen Produktes ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigester identifiziert wurde. Die Petroläther-Lösung hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 4.3 g unveränderten Phenyl-essigester.

Der Rückstand (2) wurde ebenfalls mit Wasser zersetzt und in der gleichen Weise wie die in Äther löslichen Anteile weiter verarbeitet. Es wurden erhalten: 4.7 g Phenyl-essigsäure, 5.5 g Phenyl-essigester und nur 1.1 g  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigester.

---

**101. A. Simon: Über einen neuen, einfachen, automatischen Kryostaten. (Mitbearbeitet von O. Fischer, R. Glauner und L. Ehling.)**

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Bei einigen Arbeiten über Komplexsalze, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, hatte es sich als notwendig erwiesen, Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und ca.  $-100^{\circ}$  beliebig einstellen, steigern, senken und bei beliebigen Graden gewünscht lange konstant halten zu können. Eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß für das Temperatur-Intervall von  $0^{\circ}$  bis  $-200^{\circ}$  nur wenige dieser Forderung genügende, in Konstruktion und Handhabung sehr komplizierte Apparate bestehen, so daß der Chemiker in diesem Falle fast ausschließlich auf flüssige Luft, Kältemischungen oder Kryohydrate angewiesen ist. Abgesehen davon, daß man auch dann noch dieses Intervall nur sprunghaft beherrscht, teilen Kältemischungen und Kryohydrate die Nachteile einer verhältnismäßig nur kurzen Möglichkeit, die Temperatur konstant zu halten, mit den sehr komplizierten, schon vorhandenen Kryostaten und erfordern dauernde Wartung, da ja bei jeder Temperatur-Änderung eine andere Kältemischung bzw. ein anderes Kryohydrat hergestellt und verwandt werden muß.

Die bis 1925 bekannt gewordenen Kryostaten sind kurz, aber sehr übersichtlich von Walters und Loomis<sup>1)</sup> zusammengestellt und beschrieben worden. Diese Autoren unterscheiden je nach der Wirkungsweise 4 Prinzipie und 5 Klassen von Kryostaten. Die erste Klasse erzeugt beliebig tiefe Temperaturen dadurch, daß sie verflüssigte Gase unter verschieden starkem Druck sieden läßt. Während die 2. Klasse die Temperatur durch Zufügen von flüssiger Luft von Hand zum Kryostaten-Bad reguliert, leitet die 3. Klasse einen Wärmestrom in einen Metallblock, dessen unteres Ende in flüssige Luft eintaucht. Wie man sofort sieht, erfordert das Prinzip der 2. Klasse fortwährende Wartung und bedingt durch die Hand-Bedienung nicht unerhebliche Schwankungen. Ebenso schwierig in der Handhabung ist das Prinzip der 3. Klasse, welches nur bei sehr großer Vorsicht befriedigende Resultate liefert, wenn man Thermometer und Experimental-Apparatur bei genau derselben Temperatur-Steigerung anbringt. Das hauptsächlich von Keyes entwickelte Prinzip der 4. Klasse, welches die Temperatur des Thermostaten mittels verschieden weit evakuierter Dewarscher Gefäße regelt, welche von, in einem 2. Dewarschen Gefäß befindlicher, flüssiger Luft, umgeben sind, hat den großen Nachteil, daß die flüssige Luft außen sehr schnell verdampft und sich bald flüssiger Sauerstoff bildet. Das Kryostaten-Bad muß deshalb hoch-entflammbar, auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibende Stoffe enthalten, wie Pentan oder ähnliche Kohlenwasserstoffe. Diese bilden aber mit dem Sauerstoff hoch-explosive Mischungen, so daß das Prinzip vom Sicherheits-Standpunkt aus verworfen werden muß. In die 5. Klasse ordnen Walters und Loomis die automatischen Kryostaten ein. Wie alle uns bekannt gewordenen neueren Arbeiten stellt der von Walters und Loomis in der zitierten Arbeit beschriebene Kryostat nur eine Abänderung der von Henning<sup>2)</sup> angegebenen Apparatur dar, die neuerdings durch zwei Japaner<sup>3)</sup> weiter verbessert worden ist. Hennings Kryostat beruht auf dem Prinzip der 2. Klasse, nur wird die flüssige Luft automatisch aus einem Vorratsgefäß zugeführt. Abgesehen von der Schwierigkeit der Einstellung einer den automatischen Zufluß von flüssiger Luft regelnden Heber-Capillare und dem Umstande, daß flüssige Luft dauernd ihre Zusammensetzung und damit Kühlkapazität ändert, sind die einzelnen Teile und die gesamte Apparatur für die Belange des Chemikers im Aufbau wie auch in der Handhabung viel zu kompliziert. Durch die neueren Arbeiten<sup>4)</sup> ist zwar der sehr hohe Verbrauch an flüssiger Luft (zur Einstellung auf  $-150^{\circ}$  werden 4 Liter gebraucht) vermindert, aber die apparative Anordnung ist eher komplizierter als einfacher geworden, so daß sie für unsere Versuche nicht in Frage kam.

Wir haben deshalb einen leicht herzustellenden, billigen Kryostaten für die Belange des Chemikers konstruiert, der im Folgenden beschrieben werden soll. Dieser erfüllt die oben aufgestellten Forderungen, tiefe Temperaturen von 0 bis ca.  $-200^{\circ}$  beliebig einstellen, steigern oder senken und bei beliebigen Graden gewünscht lange konstant halten zu können, und beruht auf dem Prinzip der 1. Klasse, des Siedens von Flüssigkeiten unter vermindertem bzw. erhöhtem Druck. Dieses Prinzip ist von Kamerlingh Onnes<sup>5)</sup> hoch entwickelt worden. Daß es trotzdem keinen Eingang bei den Fachgenossen gefunden hat, liegt daran, daß es in der Onnesschen Anordnung außerordentlich komplizierte Hilfsapparate und Pumpen erfordert. Aus diesem Grunde wird es auch von den Amerikanern abgelehnt, wenn auch an sich als das vollkommenste anerkannt. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Anschaffung der sehr kostspieligen Pumpen, die absolut gleichmäßig laufen müssen, um die aus den siedenden Flüssigkeiten ständig entwickelten Dämpfe abzusaugen und den Gasdruck auf stets gleicher Höhe zu halten. Diese Schwierigkeit

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2302 [1925]; L. Holborn und W. Wien, Wied. Ann. **59**, 213 [1896]; Rothe, Ztschr. Instrumentenkunde **22**, 14 [1902]; Hoffmann und Rothe, Ztschr. Instrumentenkunde **27**, 265 [1907].

<sup>2)</sup> Henning, Ztschr. Instrumentenkunde **33**, 2 [1913].

<sup>3)</sup> Heima Sinozaka und Ryosaburo Hara, Technol. Reports Tohoku Imp. Univers. **6**, 27 [1926].

<sup>4)</sup> Walters und Loomis, loc. cit., S. 2; Sinozaki und Hara, loc. cit.

<sup>5)</sup> Kamerlingh Onnes, Leyden Kommunikat. Nr. 83, 94, 123a u. Suppl. 20 [1908].

wird nun bei der vorliegenden Apparatur durch Einführung eines Steigrohres in Verbindung mit einem Niveaurühr ausgeschaltet. Durch Zwischenschaltung des Steigrohres kann jede beliebige Wasserstrahl- oder sonstige Pumpe verwandt werden, weil die Druckschwankungen der Pumpe sich automatisch durch Fallen bzw. Steigen der Quecksilbersäule im Steigrohr ausschalten.

### Beschreibung der Apparatur.

Wie untenstehende Figur 1 zeigt, besteht die Apparatur aus einem Siedegefäß S, dem Manometer M und dem Steigrohr St, welches mit dem Niveaurühr K in Verbindung steht. Das ganz aus Glas gefertigte, doppelwandige Siedegefäß S hat eine lichte Weite von ca. 5 cm und einen äußeren Durchmesser von ca. 7 cm. Die Länge des äußeren Mantels beträgt 25 cm und die

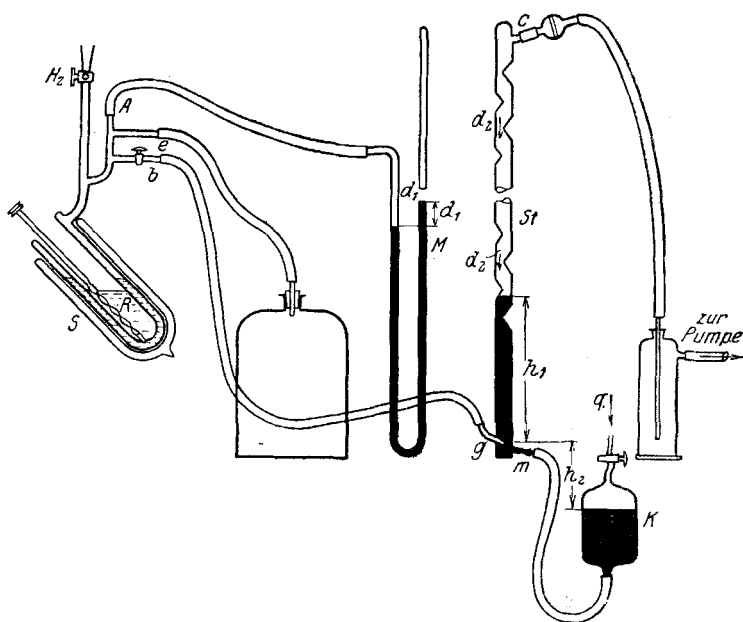


Fig. 1.

des inneren 23 cm. Der innere Mantel hat im Boden eine 3–4 mm tiefe sackartige Ausbuchtung zur unteren Führung des Rührers L. Am doppelwandigen Siedegefäß S befindet sich oben ein röhrenförmiger Ansatz, durch den von  $H_2$  aus die Siedeflüssigkeit eingefüllt wird, die sich dann zwischen den beiden Wandungen ansteigend sammelt. Der röhrenförmige Ansatz ist bei A mittels Druckschlauchs mit dem Manometer M und bei b in gleicher Weise mit dem Steigrohr St verbunden, durch das von c mittels Wasserstrahl-Pumpe in der ganzen Apparatur ein Unterdruck erzeugt wird. (Das Steigrohr wird weiter unten noch näher beschrieben werden.) Will man z. B. eine Temperatur von  $-20^\circ$  einstellen, und wählt man als Siedeflüssigkeit beispielsweise Äther, so läßt man durch Heben der mit Quecksilber beschickten Kugel K dasselbe im Steigrohr bis auf den Druck der Siedetemperatur des Äthers bei  $-20^\circ$  ansteigen. Die genaue Druckeinstellung wird nun am Mano-

meter abgelesen und durch Heben bzw. Senken von K reguliert. Ist die Temperatur im Siedegefäß zuerst noch wesentlich höher, z. B.  $+10^{\circ}$ , so wird der Äther heftig sieden, und die Siedewärme seiner Umgebung entziehen. Trägt man durch Einpacken des Siedegefäßes in einen Weinholdschen Becher und gute Isolation des aus dem Becher herausragenden Stückes des Siedegefäßes S durch Filz oder Watte, sowie durch gutes Verschließen der Öffnung von S dafür Sorge, daß die umgebende Atmosphäre nur langsam Wärme nachliefert, so wird sich innerhalb kurzer Zeit die Siedetemperatur des Äthers beim einregulierten Unterdruck einstellen und so lange konstant bleiben, als dieser Druck unverändert besteht (monovariantes System). Handelt es sich um sehr teure Siedeflüssigkeiten, so empfiehlt es sich, die erste Einstellung der gewünschten Temperatur durch äußere Kühlung mit flüssiger Luft oder Äther-Kohlensäure zu unterstützen.

Die Wirkungsweise des Steigrohrs besteht nun darin, daß das entweichende Gas den Druck der Quecksilbersäule  $h_1$  und den über ihr lastenden, verminderten Druck  $d_2$  im Steigrohr überwinden muß, und daß die Summe sich nicht ändern kann, wenn der äußere Atmosphärendruck konstant bleibt, wie aus den folgenden Gleichungen zu ersehen ist. Der Druck  $d_1$  der siedenden Flüssigkeit ist gleich dem Druck  $h_1$  der Quecksilbersäule und dem darüber lastenden, verminderten Druck  $d_2$ :

$$\text{I. } d_1 = h_1 + d_2.$$

Außerdem ist aber der äußere Atmosphärendruck  $q$  gleich der Summe von  $h_1 + h_2 + d_2$ :

$$\text{II. } q = h_1 + h_2 + d_2.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, daß:

$$\text{III. } d_1 = q - h_2$$

ist, und da  $q^6)$  und  $h_2^7)$  konstant sind, muß ihre Differenz  $d_1$  auch konstant sein.

### Das Steigrohr.

Einige Schwierigkeiten bereitete noch die Konstruktion des Steigrohrs. Es besteht aus einem einseitig geschlossenen, 150 cm langen und 2 cm weiten Glasrohr, welches unten mit 2 einander gegenüberliegenden Ansatzröhren  $g$  und  $m$  versehen ist. Die Ansatzröhre  $m$  mündet 2 cm tiefer als  $g$ . Sie ist durch einen Saugschlauch mit dem Niveaugefäß K, und das oben zu einer dünnen Röhre ausgezogene Steigrohr in gleicher Weise mit der Wasserstrahl-Pumpe verbunden. Bei seiner ursprünglich glatten Form hoben die darin aufsteigenden Dämpfe der siedenden Flüssigkeit einerseits die Quecksilbersäule und rissen beim Austreten in den luftverdünnten Raum oberhalb des Quecksilbers dieses zum Teil mit in die Saugpumpe, während andererseits durch diese Bewegung der Quecksilbersäule nicht unbedeutende Druck-

<sup>6)</sup> Die Schwankungen des äußeren Atmosphärendruckes sind leicht durch völliges Evakuieren von K und Zuschmelzen auszuschalten.

<sup>7)</sup>  $h_2$  ist hier in erster Annäherung konstant gesetzt. Exakt ist dieser Bedingung nur bei unendlichem Durchmesser von K genügt. Praktisch kann man diese Forderung aber dadurch erfüllen, daß man den Durchmesser von K wesentlich größer wählt als den des Steigrohrs, so daß ein starkes Fallen des Quecksilbers im Steigrohr im Gefäß K kaum eine Niveau- und damit Druck-Verschiebung ausmacht, was hier bei einem Querschnittsverhältnis von 1:10 erreicht ist.

schwankungen über der siedenden Flüssigkeit auftraten, die sich in einem entsprechenden Schwanken der Temperatur auswirkten. Um diese Übelstände zu beheben, wurde der Ansatzröhre *g* die in Figur 1 dargestellte Form gegeben, die Spitze dieser inneren Ansatzröhre zu einer  $\frac{1}{2}$  mm weiten Capillare ausgezogen und letztere bis zur Wandung des Steigrohrs geführt. Dieses war an dieser Seite ca. 20 cm hoch mit einer schmalen, ca. 2 mm tief nach innen eingedrückten Rille versehen. Die Rille sollte das Aufsteigen der Siedeflüssigkeit in kleinen Einzelblasen unterstützen. Zu gleicher Zeit gab man dem Steigrohr die aus Figur 1 ersichtliche Form. Die treppenförmigen Absätze bewirken beim Hochsteigen der Quecksilbersäule ein Abreißen und damit Zurückfallen des Quecksilbers. Ganz läßt sich aber auch hier das Spritzen des Quecksilbers nicht vermeiden. Das Rohr selbst wurde deshalb oben verschmolzen und das Röhrchen zur Verbindung mit der Pumpe, wie Figur 1 zeigt, seitlich schräg nach oben angesetzt.

Bei dieser Anordnung prallen die bei hohem Quecksilberstand von den Siededämpfen hochgerissenen Quecksilber-Partikelchen gegen die oben geschlossene Röhre und fallen dann in die Steigröhre zurück. Um bei evtl. Eintreten von Siedeverzug und darauf folgendem, sehr starkem Stoßen, besonders bei hohem Hg-Stand im Steigrohr, das Mitreißen des Quecksilbers in die Pumpe zu vermeiden, wurde bei *c* noch ein Luftfilter mit Jenenser Fritte vorgeschaltet, welche für Quecksilber undurchlässig ist. Bei dieser Form der Apparatur waren die maximal zur Beobachtung gelangten Manometer-Schwankungen ca.  $\pm 10$  mm. Wenn auch diese Schwankungen um einen Mitteldruckwert sich kaum noch auf die sich einstellende mittlere Temperatur übertragen, so waren sie doch durch Einschalten eines Puffergefäßes von ca. 12 l Inhalt bei *e* (Figur 1) nahezu ganz zu beheben. Plötzliche Konzentrations-Änderungen in der Gasphase werden von diesem großen Puffergefäß ziemlich restlos aufgefangen, und die maximalen Druckschwankungen am Manometer bis auf weniger als 1 mm herabgesetzt. Diese minimalen Druckschwankungen übertragen sich nicht mehr auf die Temperatur, wenigstens dringen sie nicht bis zu dem allein in Frage kommenden Reaktionsraum *R* (der zur besseren Temperatur-Übertragung meist mit Äther oder einer sonstigen Flüssigkeit gefüllt war) vor, wie aus folgenden Versuchen<sup>8)</sup> hervorgeht.

Eine ca. 2 m lange Capillarröhre diene als Luft-Thermometer. Sie wurde im ersten Drittel rechtwinklig abgebogen und das abgebogene Ende zu einem Kölbchen ausgeblasen. Knapp seitlich der Biegung wurde ein T-Stück mit Hahn angesetzt. Der Raum des Kölbchens wurde dabei so groß gewählt, daß die durch 1° Temperatur-Schwankung bedingte Volumenänderung (der äußere Barometerstand blieb über die kurze Versuchszeit konstant) einen Quecksilber-<sup>9)</sup> bzw. Alkohol-Tropfen in der Capillare 5 cm verschieben würde. Da man Verschiebungen des Tropfens um 1 mm ohne Schwierigkeiten beobachten kann, wären also Temperatur-Schwankungen von  $\frac{1}{50}^{\circ}$  direkt abzulesen gewesen.

Bei den angestellten Versuchen war die mit Äther beschickte Apparatur bei ca.  $-20^{\circ}$  in Betrieb. Der Alkohol-Tropfen befand sich ungefähr in der

<sup>8)</sup> Bedingung ist gutes Rühren. Wir ließen den Rührer mit ca. 300 Umdrehungen pro Minute laufen.

<sup>9)</sup> Hg erwies sich infolge der sehr hohen Capillardepression und Oberflächenspannung als zu wenig empfindlich.

Mitte des Rohres. Beim Eintauchen des Kölbchens in den ebenfalls mit Äther gefüllten Reaktionsraum R (Figur 1) war der Hahn am T-Stück geöffnet, um eine Verschiebung des Tropfens zu verhindern. Nach ca.  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ -stdg. Warten, wenn das Kölbchen und die darin befindliche Luft die Temperatur des umgebenden Äthers angenommen hatten, wurde der Hahn wieder geschlossen, und nun der Tropfen beobachtet. Dabei ergab sich, daß der Tropfen während mehrerer Minuten keinerlei Verschiebung erfuhr, d. h. also, daß die von Sekunde zu Sekunde auftretenden geringen Druckschwankungen sich im Raum R wenigstens nicht in der Größenordnung von  $\frac{1}{50}^0$  und mehr auswirken.

Um aber noch kleinere Temperatur-Schwankungen beobachten zu können, wurde ein Tensiudiometer<sup>10)</sup> als Dampfdruck-Thermometer mit ca.  $\frac{1}{100}^0$  Empfindlichkeit benutzt, indem man in das Reaktionsgefäß des Tensimeters gekühltes, flüssiges Ammoniak gab und die ganze Apparatur mittels einer Gaedescen Stahl-Diffusionspumpe bis auf 0.0001 mm evakuierte. Nun brachte man das mit Ammoniak gefüllte Röhrchen in den Reaktionsraum R des auf eine bestimmte Temperatur eingestellten Siedegefäßes und las die Tensionsschwankungen des flüssigen Ammoniaks am Manometer ab.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde eine solche Temperatur gewählt, wo Temperatur-Schwankungen von nur Bruchteilen von Graden bereits am Druck mehrere Millimeter ausmachten. Wie aus der weiter unten gezeichneten Tensionskurve des Ammoniaks hervorgeht, ist das bei Ammoniak das Intervall zwischen  $-40^0$  und  $-33^0$ , wo also Temperatur-Schwankungen von  $0.01^0$  bereits einige  $\frac{1}{10}$  mm Druckverschiebung bedingen würden. Hier wurde eine Temperatur von ca.  $-40^0$  gewählt. Das Ergebnis dieses Versuchs<sup>11)</sup> ist in der folgenden Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I.

Nr.	Zeit	Ammoniak-Tensionsdrucke in mm Hg	Abweichung vom ersten beobachteten Druck $\Delta p$ in mm Hg	Maximale Druckschwankung
1	9 <sup>00</sup> abends	613.6	0.0	0.4 entspr. ca. $\frac{1}{75}^0$
2	9 <sup>30</sup> „	613.4	—0.2	
3	10 <sup>00</sup> „	613.6	0.0	
4	10 <sup>30</sup> „	613.7	+0.1	
5	11 <sup>00</sup> „	613.5	—0.1	
6	11 <sup>30</sup> „	613.8	+0.2	
7	12 <sup>00</sup> „	613.4	—0.2	
8	12 <sup>00</sup> mittags <sup>11)</sup>	613.6	0.0	
9	12 <sup>30</sup> „	613.6	0.0	
10	1 <sup>30</sup> „	613.8	+0.2	

<sup>10)</sup> G. F. Hüttig, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 161 [1920], **121**, 245 [1922], **122**, 46 [1922], **126**, 168 [1923]; A. Simon und Th. Schmidt, Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**, 65 [1925].

<sup>11)</sup> Hier wurde der Versuch abgebrochen. Die eingefüllte Ammoniak-Menge hätte noch ca. 2-mal 24 Stdn. gereicht, so daß also Messungen über 3 Tage bei konstanter Temperatur möglich sind.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die maximal zur Beobachtung gelangten Druckschwankungen 0.4 mm innerhalb 27 Stdn. nicht überschritten, d. h. die Maximal-Temperaturdifferenz bei diesem Versuch  $\frac{1}{75}^{\circ}$  beträgt. Ferner zeigen diese Versuche, daß die durch die schnellere Erwärmung der oberen Schichten der Übertragungs-Flüssigkeit — infolge der ständig von außen hereinfallenden wärmeren Zimmerluft — bedingten Temperatur-Unterschiede durch das Rühren vollkommen ausgeglichen werden. Weiterhin ergibt sich aus den obigen Messungen, daß, obgleich die Temperatur der siedenden Flüssigkeiten zwischen den Glaswandungen in den oberen Schichten niedriger ist als in den unteren — weil der Druck über den unteren Schichten um den Betrag der darüber stehenden Flüssigkeitssäule größer ist, als an der Grenzschicht Flüssigkeit-Dampf —, auch diese Temperatur-Differenzen nicht übertragen werden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Temperatur ohne Rühren unter sonst gleichen Bedingungen wie oben innerhalb 24 Stdn. um  $\pm 0.5^{\circ}$  schwankt, also für die meisten chemischen Messungen das Rühren nicht nötig sein wird.

Versuche, beim Siedegefäß nur den äußeren Mantel aus Glas und den inneren, der besseren Wärme-Übertragung wegen aus Kupfer herzustellen, verliefen negativ, weil bei noch so guter Isolation der Kupfermantel die äußere Wärme so stark zuleitete, daß die Siedeflüssigkeit in 1–2 Stdn. verbraucht war.

Die Apparatur wurde nun schon wiederholt bei wissenschaftlichen Arbeiten angewandt und vor allem für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten erprobt. Es galt bei diesen Versuchen in erster Linie, die für die einzelnen Temperatur-Intervalle geeignetsten Siedeflüssigkeiten auch in Bezug auf Wirtschaftlichkeit und Preis festzustellen und ihre Tensionskurven aufzunehmen. Das geschah einfach so, daß man zu der in S gemessenen Temperatur den zu dieser Temperatur gehörigen Druck der Siedeflüssigkeit am Manometer M ablas. Die in S festgestellte Temperatur korrespondiert zwar nicht ganz mit der sich aus dem Manometerdruck für die reine, siedende Flüssigkeit berechnenden, sondern liegt etwas höher. Da diese Differenz bei gleichen Bedingungen konstant ist, so folgt daraus, daß man nach einmaliger Aufnahme der Tensionskurve aus dem Manometerstand die Temperatur in R direkt ablesen und sich die gesonderte Messung in S sparen kann.

#### Aufnahme der Tensionskurven.

In der oben beschriebenen Weise wurden nun nacheinander die Tensionskurven von Aceton, Äther, Ammoniak, Methylchlorid und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Messungen sind der besseren Übersicht halber in Tabelle 2 zusammengestellt und die Ergebnisse in Schaubildern wiedergegeben. Auf der Abszisse ist stets die in S gemessene Temperatur und auf der Ordinate der zugehörige Manometerdruck aufgetragen.

Wie aus Figur 2 hervorgeht, sind Aceton und vor allem Schwefelkohlenstoff als Siedeflüssigkeiten wenig geeignet, da verhältnismäßig kleine Druckschwankungen schon erhebliche Temperatur-Veränderungen bedingen. Erst zwischen  $0^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$  würde man sich ihrer bedienen können. Gut brauchbar sind aber Äther, Ammoniak und Methylchlorid, wo verhältnismäßig große Druckschwankungen nur kleine Temperatur-Veränderung bedingen. So z. B. macht bei Methylchlorid eine Temperatur-Steigerung von  $-45^{\circ}$  auf  $-40^{\circ}$  eine Druckerhöhung von 80 mm, also von durchschnittlich 16 mm pro  $1^{\circ}$ , und bei Ammoniak die gleiche Temperatur-Steigerung sogar 130 mm gleich

Tabelle 2.

Aceton		Äther		Ammoniak		Methylchlorid		Schwefelkohlenstoff	
Druck in mm Hg	Tem- peratur (°)	Druck in mm Hg	Tem- peratur (°)	Druck in mm Hg	Tem- peratur (°)	Druck in mm Hg	Tem- peratur (°)	Druck in mm Hg	Tem- peratur (°)
10.0	—45.0	18.0	—41.0	40.0	—79.5	16.0	—87.0	17.0	—64.0
10.5	—40.0	22.0	—36.5	46.0	—77.9	34.0	—77.0	18.0	—50.0
12.0	—30.0	28.0	—33.0	56.0	—75.0	57.0	—70.8	19.5	—40.0
15.0	—24.0	42.0	—26.0	70.0	—72.0	120.0	—59.6	20.0	—36.0
18.5	—20.0	64.0	—19.3	88.0	—69.3	177.0	—52.6	30.0	—25.0
26.0	—14.0	80.0	—15.0	118.0	—65.0	222.0	—48.0	40.0	—20.0
33.5	—10.0	92.0	—12.8	150.0	—61.3	300.0	—40.0	63.0	—12.0
40.5	—7.3	126.0	—7.0	188.0	—58.0	335.0	—39.0	95.0	—4.0
57.0	—2.2	182.0	+3.0	245.0	—53.6	390.0	—36.4	115.0	0.0
65.5	0.0	226.0	+4.7	300.0	—50.2	438.0	—34.0	140.0	+4.0
85.8	+5.9	261.0	+7.8	362.0	—47.0			200.0	+10.0
118.0	+11.6	309.0	+11.3	450.0	—43.1			280.0	+14.2
148.0	+15.2	354.0	+13.7	570.0	—38.8			385.0	+17.3
183.0	+17.7	400.0	+15.6	630.0	—37.0				
235.0	+19.7	464.0	+17.2	696.0	—35.0				
		533.0	+18.3	760.0	—33.0				
		610.0	+18.8						

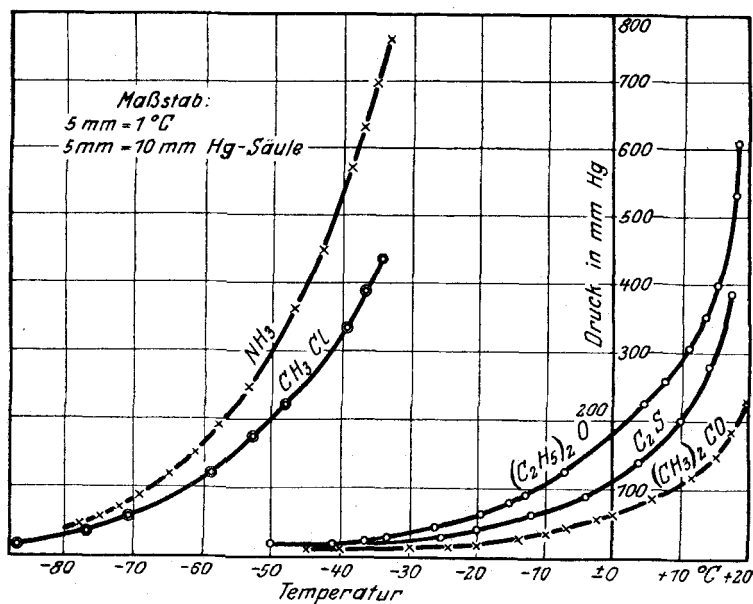


Fig. 2.



26 mm pro 1° aus. Andererseits zeigen die Diagramme, in welchen Temperatur-Intervallen man die einzelnen Flüssigkeiten am besten anwendet. So ergibt sich z. B. für Äther das Intervall von +20° bis -30°. Seine Verwendung unterhalb -30° ist nicht zu empfehlen, weil dort die Kurve (Figur 2) zu sehr abflacht, und kleine Druckschwankungen große Temperatur-Differenzen veranlassen. Man bedient sich unterhalb -30° besser des Ammoniaks bis ca. -70°, während Methylchlorid bis -90° verwendbar ist. Wir haben bei unseren Versuchen Ammoniak bis -80° und Methylchlorid bis -95° verwandt. Versuche, geeignete Flüssigkeiten für das Temperatur-Intervall von -100° bis -200° festzustellen, sind noch im Gange.

#### Wirtschaftlichkeit.

Besonders hervorzuheben wäre, daß die neue Apparatur außerordentlich ökonomisch im Betrieb ist. So wurden z. B., um eine Temperatur von -12° 24 Std. konstant halten zu können, ca. 30 ccm Äther verbraucht. Ähnliche Versuche wurden für -19° mit Ammoniak und -40° mit Methylchlorid mit annähernd demselben Verbrauch durchgeführt.

#### Kondensations-Vorrichtung.

Zu erwähnen ist fernerhin, daß bei Verwendung teurer Flüssigkeiten Versuche zur Wiedergewinnung der übergehenden siedenden Anteile unternommen wurden, und man bemüht war, einen Kreislauf-Prozeß zu realisieren. Zu diesem Zweck wurde (Figur 1) das Steigrohr St mittels eines mit Hahn versehenen T-Stückes sowohl mit der Pumpe als auch mit einer Kühlschlange, die unten mit einem auf den Mantelschliff H<sub>2</sub> passenden Konusschliff versehen war, verbunden. Die ganze Kühlschlange tauchte in ein am Boden durchbohrtes, doppelwandiges Glasgefäß ein, welches mit flüssiger Luft beschickt war. Der Schliff der Kühlschlange ragte unten durch das Gefäß heraus und war bei H<sub>2</sub> in den Mantelschliff eingesetzt. Die Dichtung des Kühlschlangengerohrs im Boden des doppelt durchbohrten Gefäßes wurde mittels über das Kühlrohr gezogenen Gummischlauches erreicht.

Von dem mit der Pumpe verbundenen T-Stück aus wurde nun in der ganzen Apparatur ein Unterdruck erzeugt und dann der Hahn zur Pumpe geschlossen. Dann wurde mittels des Niveaurohrs K im Steigrohr der gewünschte Druck einreguliert. Die jetzt aus dem Siedegefäß S durch St aufsteigenden Dämpfe werden nun momentan in der Kühlschlange kondensiert, so daß der Unterdruck in der Apparatur konstant bleibt. Das Kondensat sammelt sich dann im Kühlrohr und wird von Zeit zu Zeit durch Öffnen von H<sub>2</sub> in das Siedegefäß S abgelassen. Dazu ist aber zu bemerken, daß dieser Kreislauf-Prozeß sich nur realisieren läßt, wenn der verwandte Stoff bei der Temperatur der flüssigen Luft die Tension 0 hat, und das Temperatur-Gefälle zwischen siedender Flüssigkeit und Kühlbad sehr groß ist. Nach unseren Versuchen gelingt das nur, wenn das Temperatur-Potential mindestens 120° beträgt. Zu bedenken ist fernerhin, daß für die Kondensation große Mengen flüssiger Luft verbraucht werden, so daß also die Kostenbilanz — Verbrauch an Siede-Flüssigkeit gegenüber dem Verbrauch an flüssiger Luft — dafür maßgebend sein wird, ob man die übergehenden, siedenden Anteile wiedergewinnt oder in die Pumpe absaugt.

Bemerkt sei noch, daß geplant ist, an Stelle der Capillare im Steigrohr eine Stäbchen-Fritte aus Jenenser Glas, wie sie in der Mikro-analyse gebräuchlich sind, anzuschmelzen. Dadurch würde man erreichen, daß die übergehenden Dämpfe der Siede-Flüssigkeit in vielen, auf die ganze Grundfläche verteilten, kleinen Einzelbläschen in das Quecksilber einträten und das Stoßen der Quecksilbersäule wesentlich verringert würde.