

**503. Walther Hempel: Ueber das Arbeiten bei niederen Temperaturen.**

(Eingegangen am 30. November.)

Die Durchbildung der Methoden zur Herstellung niederer Temperaturen hat für die Wissenschaft und die Technik ein neues Gebiet erschlossen. Es ist dadurch die Möglichkeit gegeben, Körper mit Leichtigkeit herzustellen, deren Dissociationspunkt bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wird.

Die Verwendung des flüssigen Sauerstoffs und Stickstoffs hat in kurzer Zeit zu der überraschenden Entdeckung einer ganzen Anzahl von neuen Elementen geführt. Aber auch mit viel einfacheren Mitteln, mit der jetzt überall käuflich zu erhaltenden flüssigen Kohlensäure, kann man bereits Temperaturen mit Leichtigkeit erreichen, die vollständig genügen, um einen grossen Theil der Reactionen auszuführen, die nur bei tiefen Temperaturen gelingen. So bedarf man z. B., um zu zeigen, dass die Reaction zwischen Brom und Kalium in der Kälte nicht mehr eintritt, durchaus nicht der flüssigen Luft. Die Reaction gelingt vollständig, wenn man das Brom in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether abkühlt und dann ein Stück Kalium hineinwirft, was man auf einem kleinen Löffelchen, direct in dem Gemisch von Kohlensäure und Aether, abgekühlt hat. Es findet dann beim Zusammenkommen des Brons und Kaliums keine Verbindung statt; die Reaction tritt jedoch später ein, wenn man das Gemisch sich langsam erwärmen lässt.

Im Allgemeinen muss man jedoch sagen, dass die Art und Weise, wie Kältewirkungen im Laboratorium hervorgerufen werden, sehr der Verbesserung bedürftig ist.

Gewöhnlich begnügt man sich damit, dass man den fraglichen Körper, Eis und Kochsalz, krystallisiertes Chlorcalcium und Schnee, Kohlensäure und Aether, oder was man sonst gerade dazu verwendet, in einem einfachen Glas oder einer Schale zusammenbringt und den zu kühlenden Körper hineinstellt. Unter einem unverhältnismässig grossen Aufwand von Materialien erhält man darum nur sehr mässige Effecte.

Es ist das Verdienst von Dewar, gelehrt zu haben, wie man eine sehr weit gehende Isolirung mit den von ihm construirten, doppelwandigen, evacuirten Glasgefassen erreichen kann.

Diese Gefässe sind aber sehr zerbrechlich und sehr theuer, wenn sie in einigermaassen grossen Dimensionen hergestellt werden, sodass es ausgeschlossen erscheint, sie für die gewöhnlichen Laboratoriumsarbeiten zu benutzen, wenn grössere Massen in Frage kommen.

Der Verfasser hat darum untersucht, in wie weit sich mit einfacheren Hülfsmitteln gute Isolationen gegen Wärmeausstrahlung erreichen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Versuchsreihe in der Weise gemacht, dass man Dewar'sche Röhren in ihrem Isolierungsvermögen für Wärme verglich mit einfachen Glasgefassen, die mit den Dewar-schen Röhren einen möglichst annähernd gleichen Inhalt und gleiche innere Oberflächen hatten, welche man einfach in Wärmeisolirungsmaterial, Wolle, Seide, Baumwolle u. s. w., eingepackt hatte.

Da die zur Verfügung stehenden Dewar'schen Röhren im Innern die Form eines 40 mm weiten Probirrohres hatten, so wurden der gleichen Röhren, in etwa 130 mm weiten Bechergläsern stehend, allseitig von den zu untersuchenden Materialien umgeben und hierauf möglichst gleichzeitig mit gleichen Quantitäten von fester Kohlensäure und Aether beschickt. Die Kohlensäure wurde gewogen, der Aether abgemessen. Es konnte so angenommen werden, dass man zu Anfang der Versuche in allen Gefässen gleich grosse Massen von etwa — 79° Temperatur hatte. Es wurde dann von Zeit zu Zeit mittels eines Elektropyrometers die Temperatur in den verschiedenen Gefässen bestimmt.

Art der Isolirung gegen die Wärmeausstrahlung	Temperatur im Innern des Gefäßes etwa 5 Min. nach der Beschickung	Temperatur nach 32 Minuten	Temperatur nach 58 Minuten	Temperatur nach 88 Minuten
	° C.	° C.	° C.	° C.
Trockne reine Schafwolle (bei 100° getrocknet) . . . . .	— 74	— 63	— 61	— 50
Baumwolle . . . . .	— 76	— 63	— 56	— 43
Seide . . . . .	— 76	— 65	— 58	— 48
Schweisswolle . . . . .	— 76	— 64	— 54	— 44
Reine Wolle, lufttrocken . . . . .	— 77	— 74	— 64	— 55
Eider-Daunen . . . . .	— 78	— 76	— 67	— 66
Dewar'sche Röhre, schlecht evakuiert	— 70	— 47	— 23	— 5
Dewar'sche Röhre, gut evakuiert . . .	— 78	— 54	— 31	— 9
Dewar'sche Röhre, von D. Bender u. D. Hobein, München . . . . .	— 77	— 65	— 54	— 38

Wenn nun auch nicht bezweifelt werden soll, dass Dewar'sche Röhren, deren Evacuirung mit peinlichster Sorgfalt vorgenommen worden ist, ein wesentlich besseres Resultat geben werden, als die Gefäße gaben, die zu den Versuchen zur Verfügung standen, so sieht man doch aus obigen Zahlen, dass Eider-Daunen und reine trockne Wolle so gute Isolatoren sind, dass sie wahrscheinlich nur von den besten Dewar'schen Röhren im Wärmeisolirungsvermögen erreicht werden, hingegen die gewöhnlichen käuflichen Röhren wesentlich übertreffen.

Eiderdaunen sind sehr theuer; man erreicht jedoch eine ausgezeichnete Isolation, wenn man die fraglichen Gefässer in reine, trockne Wolle verpackt, wie man sie leicht aus irgend einer Kammgarnspinnerei als Abfall erhalten kann.

Zur Aufbewahrung von Eis empfiehlt es sich, blecherne Gefässer machen zu lassen, die in einem Holzkasten so eingesetzt sind, dass ringsum ein etwa 6 cm weiter Hohlraum bleibt, den man mit reiner trockner Wolle ausstopft. Trocknet man die Wolle in einem Luftbad bei 100°, so hat man nebenbei den Vortheil, dass alle Motten und deren Eier getötet werden.

Derartige Einrichtungen sind natürlich um so nothwendiger, je kostbarer das Material ist, welches man als Kühlmittel benutzt. Für Temperaturen bis 15° Kälte ist unzweifelhaft ein Gemisch von Eis und Kochsalz das Zweckmässigste, für wesentlich niedrigere Temperaturen leistet feste Kohlensäure und Aether treffliche Dienste. auch ist deren Anwendung wenig kostspielig, wenn man nur dafür sorgt, dass die Apparate sehr gut isolirt sind. Zur Condensation von Gasen mittels Kohlensäure und Aether hat sich ein Apparat als sehr zweckmässig erwiesen, dessen Construction aus Fig. 1 ersichtlich ist. A ist eine U-förmige Röhre mit langem Ansatzrohr b. Diese Röhre steckt in einer Tasche B aus Zinkblech, welche so hergestellt ist, dass sie mit einem Abstand von etwa 5 mm die U-förmige Röhre von aussen umschliesst, sie endigt in ein Ansatzrohr, in welches das Rohr b mit einem Gummistopfen eingesetzt ist. Die Blechtasche steckt in einem viereckigen Holzkasten, der dieselbe mit einem Abstand von etwa 50 mm umgibt. Der Raum zwischen Tasche und Holzkasten ist mit trockner, reiner Wolle ausgestopft. Es ist zweckmässig, den Holzkasten noch über den Rand der Blechtasche um etwa 50 mm zu führen und den Kasten mit einem Holzdeckel zu verschliessen. Dies hat den Vortheil, dass die entweichende kalte und schwere Kohlensäure sich in den oberen Theil C des Kastens ausbreitet und ver-

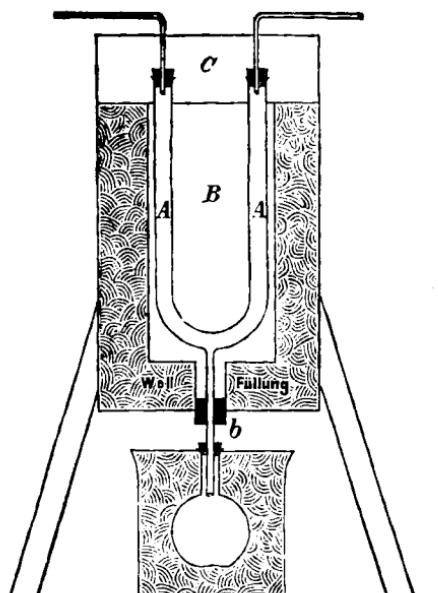


Fig. 1.

von etwa 50 mm umgibt. Der Raum zwischen Tasche und Holzkasten ist mit trockner, reiner Wolle ausgestopft. Es ist zweckmässig, den Holzkasten noch über den Rand der Blechtasche um etwa 50 mm zu führen und den Kasten mit einem Holzdeckel zu verschliessen. Dies hat den Vortheil, dass die entweichende kalte und schwere Kohlensäure sich in den oberen Theil C des Kastens ausbreitet und ver-

hindert, dass sich Wasser aus der Luft an den Verbindungsrohren ausscheidet. Vorausgesetzt, dass man eine Einrichtung trifft, die gestattet, die feste Kohlensäure in ökonomischer Weise zu gewinnen, gelingt es so, mit verhältnismässig sehr geringen Unkosten, Temperaturen bis zu  $-79^{\circ}$  herzustellen und längere Zeit zu erhalten.

Der Verfasser hat eine ganze Anzahl von Versuchen gemacht, um eine Methode zu ermitteln, die gestattet, in einfacher Weise die flüssige Kohlensäure im Laboratorium zu verwenden. Die Experimente lehrten, dass die einfache Expansion des Kohlensäuregases von geringer Wirkung ist, dass es entschieden am zweckmässigsten ist, die flüssige Kohlensäure aus den im Handel befindlichen eisernen Cylindern so schnell als möglich ausströmen zu lassen und dadurch in feste Kohlensäure überzuführen. Zum Auffangen der Kohlensäure hat sich ein weiter Papptrichter *A* (Fig. 2) mit ganz kurzer weiter Ausflussröhre *b* und einem am oberen Umfang angeleimten, aus grobem Zeng hergestellten Leinensack *B* am besten bewährt. Die Ausflussröhre ist durch einen Stopfen *c* geschlossen.

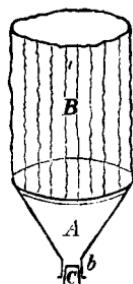


Fig. 2.

Um aus einem Cylinder Kohlensäure zu entnehmen, legt man denselben schief, das Verschlussstück nach unten gerichtet (es ist unzweckmässig, die Flasche ganz senkrecht zu stellen, da sonst beim Oeffnen des Ventils leicht etwas Eisenschlamm in das Ventil kommt, wodurch sehr oft völlige Verstopfung der Ausströmungsöffnung eintritt) und schraubt ein passendes Rohrstück an das Ventil. Hierauf faltet man den Leinwandsack um das Rohrstück und umfasst Sack und Rohrstück fest mit der einen Hand, die man gegen die Einwirkung der Kälte mit einem Handschuh geschützt hat.

Beim Oeffnen des Ventils strömt die flüssige Kohlensäure in das Innere des Sacks, die sich bildende feste Kohlensäure wird durch die Leinwand abfiltrirt, sie lässt sich leicht durch Schütteln in dem Trichter vereinigen und nach Oeffnen des Stopfens ohne jeden Verlust an einen beliebigen Ort bringen. Auf diese Weise erhält man aus 1000 g flüssiger Kohlensäure 270–300 g feste Kohlensäure, sodass bei einem Preise von 60 Pfg. pro Kilo Kohlensäure das Kilo feste Kohlensäure auf etwa 2 Mk. zu stehen kommt.

Der Verfasser hat versucht die Ausbeute zu erhöhen, indem er die ausströmende flüssige Kohlensäure vor der Expansion durch einen mit Eis und Kochsalz gefüllten Kühler gehen liess, die Mehrausbeute war aber so gering, dass es nicht der Mühe werth ist, einen solchen Kühler in Gang zu bringen. Enthält eine Flasche jedoch nur noch Kohlensäure-Gas unter hohem Druck, wie es bei hoher Sommertemperatur eintritt, wenn die Flasche von dem grössten Theil ihres Inhalts berannt ist, so kann man durch Anschrauben eines mit Eis

und Kochsalz gefüllten Kühlers eine nicht unerhebliche Menge fester Kohlensäure gewinnen, wenn man das Gas im Innern des Kühlers in den flüssigen Zustand überführt und dann erst expandiren lässt.

Im Allgemeinen möchte ich jedoch rathen, die Kohlensäure nur direct aus der Flasche expandiren zu lassen und den Rest. der am Ende als Gas in der Flasche bleibt, verloren zu geben.

Die stärksten Temperaturniedrigungen erhält man, wenn man auf die feste Kohlensäure so viel Aether giesst, dass ein nicht zu steifer Brei entsteht. Sind die Apparate einmal abgekühlt, dann erhält sich die niedrige Temperatur, auch wenn nur noch wenig feste Kohlensäure in dem Aether vorhanden ist, die Masse daher ganz dünnflüssig wird.

Um bei ganz niederer Temperatur ausgeschiedene Körper, die sich bei hoher Temperatur zersetzen, abfiltriren zu können, stellt man sich zweckmässig Kalttrichter her, die eine den allgemein angewendeten Heisstrichtern entgegengesetzte Anwendung gestatten. Man kann dieselben entweder in der Weise herrichten, dass man gewöhnliche Glastrichter in einem passenden Pappkasten mit trockener, reiner Wolle gut verpackt oder indem man gut verpackte Doppeltrichter herstellt, in deren Zwischenraum sich ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure befindet. Um die Ausscheidung des Wasserdampfes der Luft in der zu filtrirenden Masse zu verhindern, bedeckt man den Trichter mit einem kleinen Sieb, auf dem feste Kohlensäure ausgebreitet liegt. Die Luft verliert dann, indem sie die feste Kohlensäure durchdringt, ihre gesamtmte Feuchtigkeit.

**504. Walther Hempel und Johannes Seidel:  
Ueber Verbindungen des Kohlendioxyds mit Wasser,  
Aethyläther und Alkoholen.**  
(Eingegangen am 30. November.)

Unter Anwendung der in vorhergehender Abhandlung beschriebenen Einrichtungen, wurden die nachfolgenden Versuche angestellt.

Wroblewski hat gezeigt, dass das Kohlendioxyd sich mit Wasser zu verbinden vermag, und aus dem Druck und Volumen, welche in eine enge Glasmöhre eingeschlossenes Wasser und Kohlendioxyd ergeben, geschlossen, dass die Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  hat. Villard und R. Jarry gaben an, dass der Verbindung die Zusammensetzung  $\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  zukomme. Da über die Eigenschaften der Verbindung nur wenige Angaben vorliegen und die Zahlen über die Zusammensetzung erheblich von einander abweichen,