

Die Konstante K_m .

Die Konstante K_m , nach der sich das Molekulargewicht errechnen läßt, hat natürlich nur Gültigkeit in ein und derselben polymer-homologen Reihe und in ein und demselben Lösungsmittel. Denn die Viscosität von Eukoloiden ändert sich, wie später gezeigt werden wird, von Lösungsmittel zu Lösungsmittel. Dies ist verständlich, da die Viscosität von der Stärke der Solvatation und der Gestalt der Lösungsmittel-Moleküle abhängt. Die im wesentlichen monomolekulare Schicht, in welcher das Lösungsmittel an der Oberfläche der Kolloid-Moleküle gebunden ist, haftet je nach der Natur des Lösungsmittels verschieden fest. Daß der sterische Bau des letzteren hier eine große Rolle spielt, zeigt sich daran, daß *cis*- und *trans*-Dichloräthylen eine verschiedene Viscosität aufweisen. So ist das *cis*-Dichloräthylen weniger viscos, als das *trans*-Dichloräthylen: η_{cis} bei $25^\circ = 0.003901$; $\eta_{trans} = 0.004553^{41}$.

Die Konstante K_m ändert sich weiter auch von einer polymer-homologen Reihe zur anderen, denn die spezif. Viscosität der Kolloid-Moleküle ist genau so verschieden, wie die Viscosität der Grundkörper; die Poly-anethole weisen z. B. eine höhere Viscosität auf, als die Poly-styrole, gerade so wie das Anethol im flüssigen Zustand höherviscos ist, als das Styrol⁴²). Es wird die Aufgabe sein, eine solche Konstante K_m in jeder polymer-homologen Reihe zu bestimmen. Dabei wird man sich vorläufig im wesentlichen auf polymere Kohlenwasserstoffe beschränken müssen; denn bei den Polysacchariden und vor allem bei den Eiweißstoffen liegen viel kompliziertere Verhältnisse vor, da hier die einzelnen Faden-Moleküle noch koordinativ untereinander gebunden sind und so die Kolloid-Moleküle einen viel komplizierteren Bau haben.

28. E. Zintl und S. Neumayr: Über einen einfachen Kryostaten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 3. Dezember 1929.)

Bei einer Reihe von Arbeiten mit verflüssigtem Ammoniak verwendeten wir einen automatischen Kryostaten, der sich seit einiger Zeit bewährt hat und ziemlich einfach zusammenzustellen ist.

Eine Übersicht über ältere Kryostaten-Konstruktionen findet sich bei J. R. Walters und A. G. Loomis¹). Neuerdings hat A. Simon²) einen Kryostaten angegeben, der auf dem vielfach verwendeten Prinzip der Verdampfung leichtflüchtiger Flüssigkeiten unter konstantem Druck beruht. Der Simonsche Kryostat ist durch seine einfache Ausführung bemerkenswert und gibt nach unseren Erfahrungen ausgezeichnete Resultate; verflüssigte Gase als Füllstoffe zur Herstellung von Temperaturen unter -40° sind aber nicht sehr bequem zu verwenden. G. F. Hüttig und R. Juza³) benützten eine Anordnung zur Regulierung des Dampfdruckes von flüssiger Luft und erreichten damit konstante Temperaturen zwischen 83.9° und 87.5° absolut.

⁴¹) vergl. W. Herz, Ztschr. Elektrochem. **23**, 24 [1917].

⁴²) vergl. H. Staudinger und M. Brunner, Helv. chim. Acta **12**, 972 [1929]; M. Brunner, Dissertat., Zürich 1926.

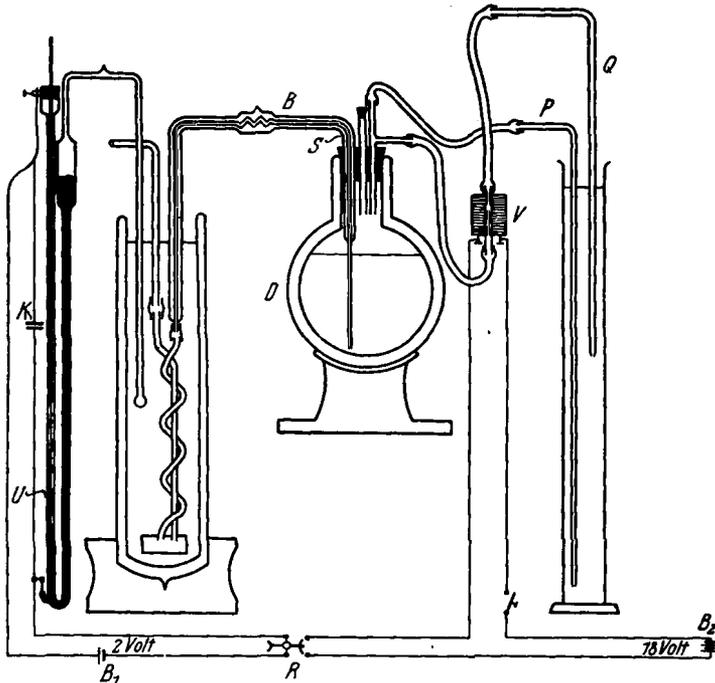
¹) Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2302 [1925].

²) B. **60**, 568 [1927].

³) Ztschr. anorgan. Chem. **177**, 313 [1928].

Unsere Versuche erforderten zwischen -40° und -80° Konstanz innerhalb $0.1-0.05^{\circ}$. Dies ließ sich mit einer automatisch arbeitenden Vorrichtung leicht erreichen, die flüssige Luft als Kühlmittel benützt und eine Verbesserung des von F. Hennig⁴⁾ beschriebenen Kryostaten darstellt. Heima Sinozaka und Ryosaburo Hara⁵⁾ haben bereits den Henningschen Apparat für automatischen Betrieb abgeändert; die Zuführung der flüssigen Luft zum Kryostaten wird hierbei durch einen mit Pentan gefüllten Thermoregulator ausgelöst. Unser Kryostat unterscheidet sich von dem der letztgenannten Autoren wesentlich nur durch den Thermoregulator.

Die nachstehende Figur zeigt schematisch den Bau unseres Kryostaten. Das eigentliche Kühlbad besteht aus einem mit Aceton oder Toluol gefüllten,



2 l fassenden Dewar-Gefäß. Motorisches Rühren oder einfaches Durchleiten von trockner Luft gewährleisten eine rasche Durchmischung des Bades.

Die flüssige Luft wird aus dem Vorratsgefäß D unter dem Druck ihres Dampfes durch den versilberten Vakuum-Mantelheber B in eine dünnwandige Kühlspirale aus Kupfer befördert. Für die Konstruktion dieser letzteren sind folgende Punkte von Bedeutung: Das absteigende und das aufsteigende Rohr der Spirale münden unten in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise in einer ungefähr 5 cm weiten Kupferdose, wo sich die Tropfen der flüssigen Luft sammeln können; läßt man die Dose fort, so werden die Tropfen der Luft durch die Spirale geschleudert, ohne auf ihrem Wege vollständig zu verdampfen, was einen wesentlichen Verlust an Kühlmittel bedingt. Die Kühlspirale muß innerhalb der Badflüssigkeit durch Gummi mit dem Heber und dem gläsernen

⁴⁾ Ztschr. Instrumentenkunde 33, 2 [1913].

⁵⁾ Technol. Reports Tohoku Imp. Univers. 6, 27 [1926].

Ableitungsrohr verbunden werden, weil herausragendes Metall die Wärme der überstehenden Luft rasch ins Bad leiten würde. Die Eintrittsöffnung der Spirale muß wesentlich weiter sein als das Ausflußrohr des Hebers, damit die Luft tropfenweise übertritt und nicht etwa durch Heber-Wirkung angesaugt werden kann. Durch den Stopfen des Vorratsgefäßes gehen der Heber, ein kurzes und weites, mit Stopfen verschlossenes Glasrohr zum Nachfüllen von flüssiger Luft und schließlich ein Ableitungsrohr für die verdampfende Luft, die wie bei H. Sinozaka und R. Hara über ein elektromagnetisches Ventil durch eine Wasser-Säule entweichen kann. Das Ventil besteht aus einer mit 18 Volt betriebenen Magnetspule, die ein Messingröhrchen mit konisch eingeschlifften Weich-eisenkern enthält. Fließt Strom durch die Spule, so wird der Kern gehoben und verschließt das Rohr.

Die Steuerung des Ventils erfolgt durch den Thermoregulator, ein etwas abgeändertes Stocksches Tensions-Thermometer⁶⁾, das in unserem Fall mit Ammoniak gefüllt war. Der eine Schenkel des Manometers ist oben offen und enthält einen in beliebiger Höhe feststellbaren Kontaktstift, der am unteren Ende einen kurzen Platindraht trägt. Die Stromzuführung zum Quecksilber im Manometer vermittelt ein eingeschmolzener Platindraht. Ein Kondensator K, der der Unterbrechungsstelle Hg-Pt parallel geschaltet ist, schränkt die Funkenbildung bei U ein.

Tritt bei U Stromschluß ein, so betätigt der Akkumulator B₁ (2 Volt) das Relais R in der Weise, daß der Strom der Batterie B₂ (18 Volt) das Ventil V schließt. Dadurch wird flüssige Luft in die Kühlschleife übergedrückt, die Temperatur des Bades sinkt, der Dampfdruck des Ammoniaks im Tensions-Regulator fällt, bei U tritt wieder Stromunterbrechung ein, und die verdampfende Luft kann durch das Ventil und die Röhre Q unter Wasser entweichen. Q taucht so tief in das Wasser, daß die flüssige Luft im Heber B dauernd nahezu am ersten Knie bei S steht. Dies ist in sofern von Wichtigkeit, als unter diesen Umständen flüssige Luft bei Schluß des Ventils rasch in die Kühlschleife gelangt und die Temperatur-Schwankungen im Bad kleiner werden. Eine zweite Röhre P taucht tiefer in das Wasser als Q und ist direkt mit dem Vorratsgefäß verbunden, so daß der Druck darin nicht zu hoch steigen kann.

Das Quecksilber im Manometerrohr des Regulators darf nicht hängen bleiben; man bringt eine elektrische Klingel, deren Glocke entfernt ist, so am Manometer an, daß der mit Gummi überzogene Klöppel dauernd auf das Rohr schlägt.

Die Tensions-Schwankungen des Ammoniaks im Regulator betragen bei unserem Kryostaten mit unversilberten Dewar-Gefäßen etwa 1 mm bei -50° ; dies entspricht nach den Stockschen Tabellen einer Temperatur-Schwankung von 0.055° .

Ein großer Vorteil unseres Thermoregulators vor dem von Heima Sinozaka und Ryosaburo Hara beschriebenen ist darin zu erblicken, daß er gleich den Stockschen Tensions-Thermometern im Bad nur sehr wenig Platz wegnimmt.

Zur konstanten Kühlung auf -50° verbrauchten 2.5 l Aceton in einem unversilberten Dewar-Gefäß etwa 1 l flüssige Luft in 4 Stdn.

⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. 29, 354 [1923].