

der Nähe der Zerfalltemperatur bestimmt werden; das ist aber bei den hier behandelten Stoffen nicht möglich.

Zusammenfassend sei kurz das Wesentliche aus diesen Ausführungen wiederholt.

Die Zündpunkte lassen sich an einer Reihe von brennbaren Stoffen, besonders an flüssigen, mit praktisch hinreichender Genauigkeit in einem einfachen Apparate bestimmen. Sie bilden eine sehr wertvolle Ergänzung der anderen zahlenmäßig feststellbaren Eigenschaften.

Im allgemeinen zünden in Luft die festen brennbaren Stoffe, die nicht hohen Temperaturen ausgesetzt waren, wie etwa Koks und die Carbide, bei den niedrigsten Temperaturen, die normal flüssigen schwerer und die gasförmigen erst in sehr hohen Temperaturgebieten.

Für die Höhe der Zündpunkte organischer brennbarer Stoffe wurde eine Abhängigkeit von der chemischen Konstitution aufgestellt und besonders gruppenweise von der Größe der Moleküle.

Die Selbstzündung brennbarer Stoffe in Luft beruht auf der Zersetzungswärme und der Aktivität der freien Valenzen im Moment der Spaltung bzw. Umwandlung.

Die Versuche lassen sich nach sehr verschiedenen Richtungen hin ausdehnen, und durch exakte Wiederholung und Fortsetzung könnte ein wertvolles Zahlenmaterial gesammelt werden. An der Auswertung werden Wissenschaft und Praxis ein großes Interesse haben. [A. 78.]

Über die Einstellung der Beckmann-Thermometer.

Von Dr. DISCH, Charlottenburg.

(Eingeg. 5./3. 1913.)

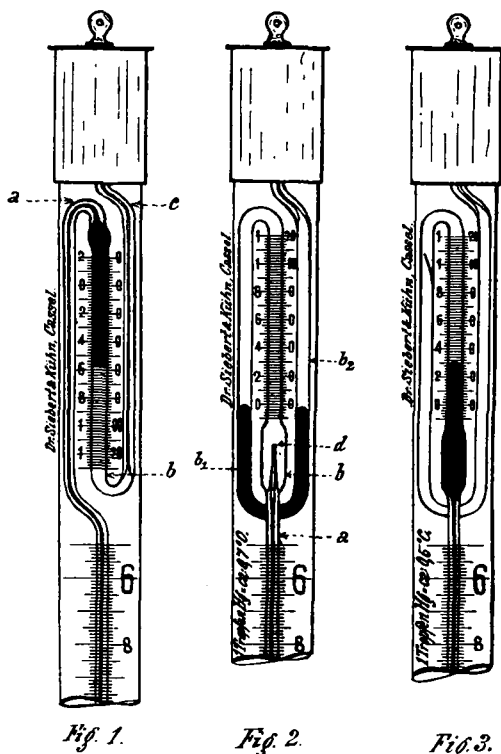
Um die Quecksilberfüllung beim Beckmann-Thermometer verändern zu können, ist dasselbe oben mit einem Reservebehälter verbunden, welcher zur Aufnahme des überflüssigen Quecksilbers dient.

Die bis dahin gebräuchliche Form dieser Vorrichtung ist in Fig. 1 dargestellt¹⁾. Die Hauptcapillare *a* ist oben nach rechts umgebogen und geht in den Reservebehälter *b* über, welcher beiderseits entweder halbkugelförmig oder mehr konisch an die Capillare angeblasen ist. Unten schließt derselbe an die Endcapillare *c* an. Unter dem Behälter ist meistens die Hilfsteilung auf der Milchglasskala angebracht, welche von Kühn zuerst eingeführt wurde und erlaubt, die im Reservoir abgetrennte Quecksilbermenge zu messen. Damit der Behälter diese verschiedenen Mengen Quecksilber fassen kann, muß er ziemlich weit sein, dementsprechend kann die Hilfsteilung gewöhnlich nur von 2 zu 2° vorgenommen werden.

Wenn nun bei dieser Konstruktion die Quecksilberfüllung verändert werden soll, so verfährt man folgendermaßen. Behufs Entfernung von Quecksilber aus dem Hauptgefäß erwärmt man letzteres, bis sich das Quecksilber so weit ausdehnt, daß die Kuppe auf diejenige Zahl der Hilfsteilung zu liegen kommt, welche der Temperatur entspricht, bei der man messen will. Hierauf klopft man das Thermometer in der einen Hand aufrecht haltend, gegen den Zeigefinger der anderen und bringt auf diese Weise das am oberen Ende des Behälters hängende überschüssige Quecksilber zum Abfallen. Die Hilfsteilung ist vom Fabrikanten so festgelegt, daß nach diesem Verfahren die Mitte der Hauptskala ungefähr der gewünschten Temperatur entspricht. Soll hingegen Quecksilber zurückgeholt werden, so muß vorerst alles Quecksilber vereinigt werden, indem das Gefäß bei umgekehrter Stellung des Thermometers erwärmt wird; hierauf kühlt man langsam ab, bis sich die Kuppe des Quecksilbers im Reservebehälter auf denjenigen Teilstrich der Hilfstkala zurückzieht, welcher der gewünschten Temperatur entspricht. Nachdem auf die vorhin beschriebene Weise das überschüssige Quecksilber entfernt ist, entspricht die Mitte der Hauptskala ungefähr der betreffenden Temperatur.

Dieses Verfahren, bei dem man einzig und allein auf die Hilfsteilung angewiesen ist, gelingt nicht immer leicht. Ist nämlich das Instrument zu luftleer, so fällt das Quecksilber schwer ab, und es muß dann zuweilen so stark geklopft

werden, daß ein Zerspringen der oberen Glasteile eintritt; enthält das Thermometer hingegen zuviel Luft, so fällt das Quecksilber zu leicht ab, und zwar manchmal schon, bevor die Kuppe im Behälter die gewünschte Lage erreicht hat; es tritt die bei den Fachleuten unter dem Namen des „Abrupfens“ bekannte Erscheinung ein. Von den beschriebenen Mängeln frei ist die von A. Kühn in Cassel eingeführte Konstruktion, welche durch Fig. 2 und 3 veranschaulicht wird. Die Hauptcapillare *a* läuft in eine feine Spitze *d*, die sog. Abtropfvorrichtung aus, welche in den eigentlichen Behälter *b* hineinragt. Unter letzterem ist meistens auch noch die Hilfsteilung auf der Milchglasskala angebracht. An den Hauptbehälter *b* schließt sich links ein Hilfsbehälter *b*₁ an; letzterer endigt rechts in einem zweiten Hilfsbehälter *b*₂.



Das Wichtigste bei der ganzen Vorrichtung ist, daß diese Spitze die richtige Form und für die gewünschte Tropfengröße die passende Öffnung erhält.

Diese Neuerung bietet nun große Vorteile gegen die bis jetzt übliche Konstruktion. Während bei letzterer auf dem Transport der Reservebehälter sich meistens mit Quecksilber füllte, welches sich manchmal schwer entfernen ließ, so ist dieser Vorgang bei der feinen Spitze nicht so leicht möglich und, sollte er auch hier eintreten, nämlich im Falle stärkerer Lufthaltigkeit des Thermometers, so ist die Entleerung immerhin leicht zu bewerkstelligen. Der Umstand, daß durch die Spitze immer Tropfen von gleicher Größe austreten, macht die Hilfsteilung überflüssig. Trotzdem kann dieselbe auch hier von Nutzen sein, und zwar bietet sie mehr Übersichtlichkeit, da die Bezifferung von unten nach oben zunimmt, während sonst das Umgekehrte der Fall ist. Kleine Quecksilbermengen, welche aus der Spitze getreten sind, läßt man liegen, überdecken jedoch dieselben die Spitze (siehe Fig. 3), so müssen sie durch leichtes Schleudern und Drehen des Thermometers in die beiden Hilfsbehälter *b*₁ und *b*₂ befördert werden, eine Prozedur, welche keinerlei Schwierigkeit macht. Die beim Erwärmen abfallenden Quecksilberkügelchen können leicht gezählt und aus ihrer Größe die entfernte Quecksilbermenge berechnet werden, ein Vorteil, welcher nicht hoch genug einzuschätzen ist.

Soll nun bei einem solchen Kühn'schen Thermometer Quecksilber aus dem Hauptgefäß entfernt werden, so wird letzteres erwärmt, bis so viel Quecksilber herausgepreßt ist, daß die Kuppe desselben mit dem Index der betreffenden Temperatur zusammenfällt. Das außerhalb der Spitze liegende Quecksilber wird durch Drehen und Neigen des Ther-

¹⁾ Vgl. Z. f. physikal. Chem. 1905, 330—343.

mometers in die beiden Reservebehälter b_1 und b_2 gebracht. Soll umgekehrt Quecksilber zurückgeholt werden, so muß zuerst alles Quecksilber vereinigt werden und dies durch Erwärmen des Hauptgefäßes. Hierauf wird dasselbe bei aufrechter Stellung des Instrumentes langsam so lange abgekühlt, bis die Kuppe auf denjenigen Teilstrich der Hilfskala zurückgeht, der der geforderten Temperatur entspricht; letztere liegt dann ungefähr in der Mitte der Hauptskala.

Man sieht, daß bei den beschriebenen Manipulationen das Klopfen ganz wegfällt, und damit eine häufige Ursache für Bruch beseitigt wird. Mit Hilfe der Kühnschen Anordnung kann man sich, wie schon erwähnt, von der Hilfsteilung ganz frei machen. Dieselbe hat nämlich den Mangel der Ungenauigkeit; um große Mengen Quecksilber fassen zu können, muß der Behälter ziemlich weit sein; dem entsprechend ist die Kuppenbildung eine sehr schlechte. Außerdem ist gewöhnlich die Hilfsteilung mit umgekehrter Bezifferung und wegen der Weite des Behälters nur von 2 zu 2° ausgeführt. Dies alles bedingt, daß eine genaue Ablesung und Einstellung ganz unmöglich ist.

Was nun die Abtropfvorrichtung selbst anbelangt, so hat dieselbe den Zweck, beliebig kleine Mengen abzutrennen, welche bis auf Bruchteile von Graden bekannt sind, bei den gewöhnlichen Beckmann-Thermometern ist dies wegen der oben geschilderten Mängel nicht möglich. Durch weitgehende Versuche ist es der Firma Dr. Siebert & Kühn, Cassel, gelungen, eine gewisse Gleichmäßigkeit in der Tropfengröße zu erreichen.

Zur Prüfung der letzteren hat Vf. ein Wasserbad von Zimmertemperatur verwendet, welches mit Rührwerk versehen war. Das Quecksilber des zu untersuchenden Kühnschen Thermometers wurde so eingestellt, daß seine Kuppe bei Zimmertemperatur nahe dem oberen Ende der Hauptskala lag. Hierauf wurde das Instrument 2 Minuten in das Wasserbad gebracht, in welchem ein zweites Beckmann-Thermometer Temperaturschwankungen von $\frac{1}{1000}^\circ$ erkennen ließ. Nachdem nun der Stand des Quecksilbers an beiden Instrumenten genau abgelesen war, wurde das Kühnsche Thermometer herausgenommen. Durch Erwärmen des Gefäßes mit der Hand oder mit einer Weingeistflamme wurde das Quecksilber in die Höhe getrieben, bis sich oben an der Abtropfspitze ein Kügelchen bildete, welches bei einer bestimmten Größe von selbst abfiel. Dabei mußte einige Vorsicht angewendet werden, um zu schnelle Erwärmung und dementsprechend die Bildung und das Abfallen von zwei oder mehr Tropfen zu verhüten. Hierauf wurden beide Thermometer gelesen, nachdem das Kühnsche wieder etwa 2 Minuten im Wasserbade belassen war. Aus der Differenz der vor und nach dem Abtropfen ausgeführten Ablesungen ergab sich die in Grade ausgedrückte Größe des Tropfens. Dabei mußte natürlich einer ev. eingetretenen Temperaturänderung des Bades Rechnung getragen werden, was auf Grund der Ablesung am Hilfsthermometer ohne weiteres möglich war. Der beschriebene Versuch konnte so lange wiederholt werden, bis das Quecksilber am unteren Ende der Hauptskala angelangt war, und zwar wurde er mit zwei Instrumenten ausgeführt, deren Abtrennvorrichtungen für verschiedene Tropfengrößen hergestellt waren.

Die letzteren sind in nachstehender Tabelle angeführt, welche erkennen läßt, daß eine gewisse Gleichmäßigkeit in der Tropfengröße, die von der angewendeten Sorgfalt und Geschicklichkeit abhängt, vorhanden ist.

Thermometer Nr. 1	Thermometer Nr. 2
0,73°	0,54°
0,78°	0,51°
0,70°	0,50°
0,72°	0,51°
0,73°	0,50°
0,76°	0,59°
0,74°	0,55°
0,78°	0,51°
	0,51°
	0,53°

Durch fortgesetzte Übung bringt man es nämlich dahin, die Erwärmung so gleichmäßig vorzunehmen, daß die abgetrennten Quecksilbermengen bis auf einige Hundertstelgrad übereinstimmen. Anderenfalls werden bei kräftiger schneller Erwärmung die Mengen etwas größer, bei schwächerer und langsamer hingegen kleiner. Ersteres tritt auch ein, wenn diese Prozedur bei vertikaler Stellung, letzteres, wenn sie bei horizontaler Lage des Instrumentes vorgenommen wird. Praktisch wird man eine mittlere, schiefe Lage wählen, also diese Prozedur in etwa 45° Neigung vornehmen, um einerseits das jedesmalige Abfallen des Kügelchens zu erleichtern, andererseits ein zu frühes Abfallen zu verhindern.

Für die Zwecke der Praxis ist es überhaupt nicht erforderlich, daß ein Tropfen genau so groß ausfällt wie der andere aus folgendem Grunde. Angenommen, man will mit einem derartigen Instrumente eine bestimmte Anzahl Grade aus dem Hauptgefäß entfernen, so wird man zuerst für dasselbe die mittlere Tropfengröße folgendermaßen ermitteln. Man stellt das Quecksilber so ein, daß seine Kuppe nahe dem oberen Ende der Hauptskala liegt, liest den Stand, trennt nun so viele Tropfen ab, als die Länge der Hauptskala erlaubt, d. h., bis das Quecksilber am unteren Ende angelangt ist, und liest wieder ab. Unter Berücksichtigung einer etwa eingetretenen Temperaturänderung findet man, daß die n abgetrennten Tropfen gleich sind einer Temperaturdifferenz von d Graden. Daraus ergibt sich für das vorliegende Thermometer die mittlere Tropfengröße zu $\frac{d}{n}$.

Nachdem auf diese Weise der Gradwert des Tropfens ermittelt ist, wird man, wenn man für irgendeine Untersuchung beispielsweise m Grade aus dem Hauptgefäß entfernen will, die Anzahl m der Grade umrechnen in die Anzahl der Tropfen, d. h., man wird $\frac{m \cdot n}{d}$ Tropfen abtrennen müssen,

da $1^\circ = \frac{n}{d}$ Tropfen ist. Man sieht, es kommt bei dem ganzen

Verfahren nur immer auf einen Mittelwert an. Man muß sich deshalb hüten, von der Kühnschen Vorrichtung eine übertriebene Gleichmäßigkeit zu fordern und das Hauptgewicht allein hierauf zu legen.

Eine andere Untersuchung wurde ausgeführt, um die kleinste abtrennbare Quecksilbermenge festzustellen. Es ergab sich, daß man mit dem Thermometer Nr. 2 noch bequem $0,2^\circ$ entfernen kann, indem man beim Erwärmen das Kügelchen sich nicht bis zu seiner richtigen Größe entwickeln läßt, sondern vorher durch leichte Erschütterung zum Abfallen bringt.

Mit Rücksicht auf die oben beschriebenen Vorteile dieser Neuerung an Beckmann-Thermometern wäre es wünschenswert, daß diese Präzisionseinstellung bei all denjenigen Anklagen findet, welche mit derartigen Instrumenten arbeiten.

Berichtigung. In meinem Jahresbericht: *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1912* (Angew. Chem. 26, I, 181—197 [1913]) wird S. 183 gesagt, daß das Cocosfett nach der Methode Kreis zu niedrige Polenskezahlen liefern könne. Herr Prof. Kreis hatte nun die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß er seine Abänderung (Chem.-Ztg. 35, 1053 [1911]) nur für die Bestimmung der Reichert-Meißlzahl, nicht aber für diejenige der Polenskezahl empfahl. — Ferner ist der Satz: Auf die Diasoziation der Seife scheint hier keine Rücksicht genommen zu werden (S. 194), zu streichen, er beruht auf einer mißverständlichen Auffassung des kurzen Referates im Chemischen Zentralblatt, die Originalabhandlung ist im „Chemisch Weekblad“ erschienen. J. J. Polak bestimmt in Seifenpulvern einerseits die Fettsäuren, andererseits — durch Titrieren der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure — das Gesamtalkali. Die der Fettsäure äquivalente Alkalimenge wird abgezogen, der Rest auf Soda umgerechnet. — Endlich muß es S. 195 bei der Arbeit von van Eldik Thiemé über die Synthese von Mono- und Diglyceriden anstatt Silbernitrat natürlich Silbernitrit heißen. Bei der Arbeit von Grün und Schreyer könnte durch die Bemerkung „s. o. Thiemé“ der Anschein erweckt werden, als ob die Silbernitritreaktion von Thiemé herrührte. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr wurde sie von Grün schon im Jahre 1907 gefunden und zur Synthese von Diglyceriden benutzt. *Fahrion.*