

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 Erwärmung des Hauptgefäßes. Hierauf wird dasselbe bei aufrechter Stellung des Instrumentes langsam so lange abgekühlt, bis die Kuppe auf denjenigen Teilstrich der Hilfseskala zurückgeht, der der geforderten Temperatur entspricht; letztere liegt dann ungefähr in der Mitte der Haupteskala.

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; dementsprechend ist die Kuppenbildung eine sehr schlechte. Außerdem ist gewöhnlich die Hilfsteilung mit umgekehrter Bezeichnung 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 Haupteskala lag. Hierauf wurde das Instrument 2 Minuten in das Wasserbad gebracht, in welchem ein zweites Beckmann-Thermometer Temperaturschwankungen von $\frac{1}{1000}$ ° erkennen ließ. Nachdem nun der Stand des Quecksilbers an beiden Instrumenten genau abgelesen war, wurde das Kühnsche Thermometer herausgenommen. Durch Erwärmung des Gefäßes mit der Hand oder mit einer Weinfeuerflamme wurde das Quecksilber in die Höhe getrieben, bis sich oben an der Abtropfspitze ein Kugelchen 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 verhindern. 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. eintretenden Temperaturänderung des Bades Rechnung getragen werden, was auf Grund der Ablesung am Hilfstermometer ohne weiteres möglich war. Der beschriebene Versuch konnte so lange wiederholt werden, bis das Quecksilber am unteren Ende der Haupteskala 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 angewandten 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. Andernfalls werden bei kräftiger schneller Erwärmung die Mengen etwas größer, bei schwächerer und langsamer hingegen kleiner. Erstes tritt auch ein, wenn diese Prozedur bei vertikaler Stellung, letzteres, wenn sie bei horizontaler Lage des Instrumentes vorgenommen wird. Praktisch wird man eine mittlere, schräge Lage wählen, also diese Prozedur in etwa 45° Neigung vornehmen, um einerseits das jedesmalige Abfallen des Kugelchens 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 Haupteskala liegt, liest den Stand, trennt nun so viele Tropfen ab, als die Länge der Haupteskala 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° entfernen kann, indem man beim Erwärmen das Kugelchen 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 Anklang 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-Meißzahl, nicht aber für diejenige der Polenskezahl empfahl. — Ferner ist der Satz: Auf die Dissoziation 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 Thiele 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. Thiele“ der Anschein erweckt werden, als ob die Silbernitritreaktion von Thiele herrührte. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr wurde sie von Grün schon im Jahre 1907 gefunden und zur Synthese von Diglyceriden benutzt.

Fahrian.