

290. Max von Recklinghausen:
**Ueber das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen
 bis 550° C.**

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bekanntlich wird seit Kurzem ein von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt empfohlenes, unter Mitwirkung des Schott'schen Laboratoriums construirtes Glas-Quecksilberthermometer in den Handel gebracht, welches Temperaturen bis zu der erstaunlichen Höhe von 550° in der gewöhnlichen, für niedere Temperaturen üblichen Weise zu messen erlaubt. Die Möglichkeit, ein solches Instrument herzustellen, beruht einerseits auf der Verwendung einer vorzüglichen Glassorte (Jenaer Glas No. 59 III), andererseits auf der Siedepunkterhöhung des Quecksilbers durch Druck, welcher durch Einführen von comprimirter Kohlensäure in den oberen Theil des Thermometerrohres bewirkt ist.

Die Einführung dieses Instrumentes wird von allen Chemikern, welche sich mit Messung hochliegender Temperaturen beschäftigen, mit Freude begrüßt werden, und ich habe daher alsbald nach dem Bekanntwerden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Victor Meyer eine Anzahl von Versuchen angestellt, um zu sehen, in wieweit das Instrument sich für die Zwecke des chemischen Laboratoriums eignet.

Zunächst wurden an einer Reihe von Tagen Siedepunktsbestimmungen von Schwefel vorgenommen. Beim Destilliren im gewöhnlichen Fractionirkölbchen wurden folgende Werthe erhalten:

	Siedepunkt direct beobachtet	Siedepunkt corrigirt
4. Mai . . . a)	425°	448°
" . . . b)	424—426°	448
5. Mai . . .	425.5°	447
" . . . a)	426—428°	448
" . . . b)	425—427°	447

Die Versuche a) und b) wurden so vorgenommen, dass zwischen denselben eine Anzahl Siedepunktsbestimmungen anderer, hochsiedender Körper ausgeführt ward. Man ersieht, dass die Angaben des Instrumentes bei einer solchen Art des Operirens keine erhebliche Aenderung zeigen.

Andere Siedepunktsbestimmungen des Schwefels wurden so vorgenommen, dass der ganze Quecksilberfaden des Thermometers sich im Dampf befand; hierbei wurde der Schwefel in einer Glaskugel mit langem Halse, welcher als Luftkühler diente, unter Rückfluss gekocht. Die erhaltenen Zahlen liegen etwas höher als der wirkliche Siedepunkt des Schwefels nach den luftthermischen Messungen:

2. Mai . . .	450°; 451.5°
8. Mai . . .	450.5
9. Mai . . .	453; 452
10. Mai . . .	452.5; 452

Bei Siedepunktsbestimmungen wird es sich empfehlen, unmittelbar vor und nach Anstellung eines Versuches den Kochpunkt des Schwefels mit dem Thermometer genau unter den Bedingungen des Versuches zu bestimmen, und die etwa auftretende Abweichung vom wahren Siedepunkte (448°) durch eine Correctur zu berücksichtigen.

Ich habe mit dem Thermometer eine Anzahl Siedepunktsbestimmungen schwer flüchtiger Körper ausgeführt. Die Versuche wurden durch Destillationen im Fractionirkolben oder in einer Retorte ausgeführt; bei denjenigen Körpern, welche in einer Retorte untersucht werden mussten — weil sie wegen starker Sublimation selbst den weitesten Hals eines Fractionirkolbens verstopfen — wurden, da die Tuben der Retorten bei so hoher Temperatur meist abspringen, untubulirte Retorten benutzt und das Thermometer durch den Hals von vorn eingeführt.

Die Correctur wurde nach der Formel (Kohlrausch, Leitfaden für praktische Physik S. 68)

$$t = t_1 + 0.000156 \cdot a \cdot (t_1 - t_0)$$

vorgenommen; dabei ist

- t_0 die mittlere Temperatur und
- a die Länge des herausragenden Fadens,
- t_1 der direct abgelesene Siedepunkt,
- t der corrigirte Siedepunkt.

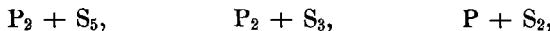
Die Zahl 0.000156 giebt den Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers im Glase an.

	Beobachtete Siedepunkte	Corrigirte Siedepunkte
Anthrachinon . . .	371.5—373.5°	379—381° Retorte
Reten	370—373	388—391 Fractionirkolben
»	371—373.5	388.5—391 »
Quecksilber . . .	342—345	358.5—360 »
» . . .	346.5—347	359—360 »
» . . .	358.5	(Kugel mit langem Hals, Faden ganz im Dampf)
Alizarin : . . .	417—420°	im Mittel 430° Retorte
Anthrapurpurin . .	435—437	» 462 »
Flavopurpurin . .	435—437	» 459 »
Tetraoxyanthra- chinon	432—442	» 475 »

Es ist zu bemerken, dass die hydroxylirten Anthrachinone sich bei der Destillation theilweise zersetzen, dass aber, wenn die Destillation sehr schnell geleitet wird, trotzdem ziemlich constante Siedetemperaturen beobachtet werden. Die Zersetzung besteht in Bildung von Gasen unter Abscheidung von Kohle in der Retorte; das Uebergehende ist indessen ganz rein.

Mit Hülfe des neuen Thermometers habe ich Versuche über die Schwefelphosphorverbindungen begonnen, über deren Zusammensetzung trotz zahlreicher Untersuchungen noch immer grosse Verwirrung herrscht. So ist namentlich die Frage der Existenz eines Dreifach Schwefelphosphors in den letzten Jahren ebenso oft bejaht wie verneint worden.

Ich schmolz rothen Phosphor und Schwefel in den Verhältnissen:



zusammen und unterwarf die Schmelzen der Destillation im Fractionirkolben mit weitem Halse. Gegen die Mündung des Destillationsrohres wurde ein heftiger Kohlensäurestrom geleitet, um Entzündung zu vermeiden, und die Destillate wurden mittels einer durchlochten Scheibe aus Asbestpappe, durch deren Oeffnung die destillirenden Tropfen fielen, in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss aufgefangen.

Die genannten Schwefelphosphore gehen innerhalb weniger Grade über. Während der Destillation steigt das Quecksilber langsam aufwärts, bei $\text{P}_2 + \text{S}_5$ zum Beispiel um 5° . Das hat seinen Grund darin, dass einerseits der Siedepunkt nicht völlig constant ist (bei $\text{P}_2 + \text{S}_5$ z. B. : 522.5° — 525°), andererseits bei Versuchen in so hoher Temperatur die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens nicht constant wird, sondern stetig zunimmt.

Im folgenden als Beispiel die Beobachtungen während der Destillation eines grösseren Quantums der Mischung $\text{P}_2 + \text{S}_5$

Beobachteter Siedepunkt	Länge d.herausragenden Fadens	Temperatur	Correctur	Corrigirter Siedepunkt
501°	311°	55°	+ 21.5°	522.5°
503	303	65	+ 20	523
504	297	62	+ 19.5	523.5
505	295	65	+ 19	524
506	291	70	+ 19	525

Bei den anderen Mischungen erhielt ich die folgenden Zahlen: Die einzelnen Beobachtungen sind hierbei Durchschnittswerte von je einer Beobachtungsreihe ähnlich der oben angeführten von $\text{P}_2 + \text{S}_5$.

Bei der Mischung $P_2 + S_3$.

Beobachteter Siedepunkt	Länge des herausragenden Fadens	Temperatur Correctur	Corrigirter Siedepunkt
521°	336°	52° + 25°	546°
524.5	337.5	120 + 21	545
526	336	134 + 20	546
527	322	140 + 19.5	546.5

Bei der Mischung $P + S_2$.

490	480	143 + 26	516
493	478	150 + 25	518
496	476	183 + 23	519
498	376	147 + 20	518

Ob diese ziemlich constant siedenden Substanzen wirklich chemische Individuen sind, hoffe ich durch eine eingehende Untersuchung derselben entscheiden zu können, mit welcher ich gegenwärtig beschäftigt bin. Vorläufig hat sich ergeben, dass dieselben, trotz ihres regelmässigen Verhaltens beim Sieden, dennoch keineswegs rein sind; so z. B. wies das Gemenge $P + S_2$ bei der Analyse ein Deficit von 3 pCt. — wahrscheinlich Sauerstoff — auf. Um Oxydation völlig auszuschliessen, habe ich neue Versuche begonnen, bei denen in einem besonderen Apparate jede Möglichkeit des Eindringens von Luft ausgeschlossen ist.

Für rohen Fünffach-Schwefelphosphor stimmt mein Versuch recht gut mit dem Ergebniss der lufthermometrischen Bestimmung von H. Goldschmidt, welcher die Zahl 518° fand und sich ebenfalls von der Constanz des Siedepunkts überzeugte.

Ich hoffe über weitere Ergebnisse bald berichten zu können.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

291. K. Auwers und H. Schnell: Zur Kenntniss der Camphersäure. I.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einleitung.

Die Mittheilung der HHrn. Hans Rupé und Carl Maull »Ueber einige Derivate der Camphersäure« im 9. Hefte dieser »Berichte« (26, 1200) veranlasst uns, schon jetzt über eine noch nicht abgeschlossene Arbeit, mit der wir seit längerer Zeit beschäftigt sind, zu berichten, da sich unsere Versuche zum Theil in derselben Richtung bewegen wie die der genannten Herren.