

ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und abgedunstet. Der schwarze Rückstand wurde durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen mit 1 g Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat acetylirt.

Das aus Benzol gereinigte und bei 177° schmelzende Product wurde als *p*-Chloracetanilid erkannt. Hydrazin konnte auch diesmal nicht nachgewiesen werden.

IV.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure auf 120 – 130°.

p-Nitrophenylhydrazin wurde in Portionen von 1 g mit je 15 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) 2 Stunden im Rohr auf 120–130° erhitzt; im Reactionsproduct konnte leicht Nitrobenzol, *p*-Nitranilin und unverändertes *p*-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen werden.

Durch die beiden letzten Versuche ist die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Salzsäure und Chlorzink dargethan.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Bamberger, für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit im reichsten Maasse zu Theil werden liess, auf's Herzlichste zu danken.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

274. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die Messung tiefer Temperaturen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Messung niederer Temperaturen bedient man sich, abgesehen von dem Wasserstoffthermometer, welches bis unter -200° das zuverlässigste Instrument, aber umständlich zu handhaben ist, entweder nach dem Vorgang von Wroblewski eines Thermoelements, dessen Spannung man bestimmt, oder nach der Methode von Dewar eines Platin- resp. eines Platin-Rhodium-¹⁾Widerstandes, der einen Stromkreis schliesst.

Die erste Methode ist bei weitem verbreiteter und verdankt dies besonders den Bemühungen von Holborn und W. Wien²⁾, welche die Methode ausführlich beschrieben, die nöthigen Apparate genau controllirt und veranlasst haben, dass dieselben in den Werkstätten

¹⁾ Proceed. chem. soc. 15, 70.

²⁾ Wiedemann's Annalen 59, 213.

von Keiser und Schmidt hergestellt werden, von wo sie käuflich zu beziehen sind.

Immerhin erschien uns, nach längerem Arbeiten mit diesen Apparaten, die Methode von Holborn und Wien verbesserungsfähig; namentlich aber glauben wir, dass die Art, wie sie das Zeigergalvanometer geaicht haben, nicht ganz exact genannt werden kann.

Sie haben nämlich 2 Temperaturpunkte, den Sublimationspunkt eines Gemisches fester Kohlensäure und Alkohol und den Siedepunkt flüssiger Luft, sowohl mit ihrem Voltmeter als mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt, und berechnen danach eine quadratische Gleichung, die gestatten soll, für alle zwischenliegenden abgelesenen Milli- oder Mikro-Voltzahlen die entsprechenden Temperaturen zu bestimmen.

Nun halten wir das Verfahren insofern nicht für correct, als in keiner Weise feststeht, dass die Temperatur eine Function zweiten Grades von der Voltzahl des zugehörigen Thermostromes ist. Wir halten dies sogar für unwahrscheinlich in Anbetracht des grossen Coëfficienten des quadratischen Gliedes.

Denkt man sich nämlich die Temperatur nach steigenden Potenzen von x (Millivolt) entwickelt, so kann man die Reihe offenbar erst dann abbrechen, wenn die Glieder anfangen, verhältnissmässig klein zu werden. Dies ist aber bei dem zweiten Glied durchaus nicht der Fall: es kann sogar bis 40^0 steigen.

Deshalb haben wir die Aichung in der Art vorgenommen, dass wir drei Punkte des Instrumentes mit dem Wasserstoffthermometer festgelegt haben, dass wir damit die Coëfficienten einer cubischen Gleichung berechnet und die annähernde Richtigkeit dieser Gleichung dadurch controllirt haben, dass wir noch eine vierte Temperatur sowohl durch das Voltmeter wie durch das Wasserstoffthermometer bestimmten, die abgelesene Voltzahl in die cubische Gleichung einsetzten, die entsprechende Temperatur berechneten und mit der am Wasserstoffthermometer abgelesenen verglichen. Die Uebereinstimmung auf 1.0^0 schien uns genügend, unser Verfahren zu rechtfertigen. Wenn wir auch nicht glauben, hierdurch eine vollkommen einwandfreie Methode der Temperaturbestimmung aufzustellen, so sind wir doch der Meinung, dass unsere Zahlen bis auf 1—2 Grade richtig sind.

Wir müssen weiter hervorheben, dass bisweilen aus uns unbekannten Gründen Störungen an dem Thermoelemente resp. an dem Galvanometer vorhanden sind, sodass das letztere unrichtige Zahlen liefert. Es ist deshalb nothwendig, jedes Mal vor dem Gebrauch nicht nur den Nullpunkt ganz sorgfältig einzustellen, sondern auch einen zweiten Punkt, etwa den Sublimationspunkt des Kohlendioxyds, zu controlliren. Ferner erwähnen wir, dass wir als Wasserstoffthermometer den von Bottemley und L. Meyer angegebenen

Apparat¹⁾ benutzen, der eine genaue Einstellung gestattet, wenn er auch in der Handhabung nicht bequem ist.

Die am Wasserstoffthermometer abgelesenen (d. h. aus den corrigirten Druckangaben berechneten) Temperaturen und die am Voltmeter bestimmten Millivoltzahlen²⁾ sind für die drei genannten thermometrischen Punkte:

Siedepunkt der flüssigen Luft: Temperatur -187° , Millivolt 7.48.

Siedepunkt des Aethylens³⁾: Temperatur -102.65° , Millivolt 4.66.

Sublimationspunkt von fester Kohlensäure und absolutem Alkohol:

Temperatur -78.6° , Millivolt 3.60.

Durch Benutzung dieser Zahlen lässt sich die cubische Gleichung aufstellen:

$$t = -24.948x + 1.6744x^2 - 0.2248x^3$$

worin t die Temperatur und x die Millivolt bedeuten.

Die Summe des zweiten und dritten Gliedes, welche die Abweichung von der geraden Linie darstellt, ist zwischen $x = 0.744$ ($t = -18.4^{\circ}$) und $x = 7.44$ ($t = -184^{\circ}$), wo dieselbe gleich Null ist, stets positiv und für $x = 5.05$ ($t = -102^{\circ}$) am grössten, wo sie etwa 13.5° beträgt.

Um die Richtigkeit der Gleichung zu controlliren, wollten wir als vierten Punkt den Siedepunkt des Methans wählen, der bei -152.5° liegt, und haben zu diesem Zwecke grössere Mengen von Methan aus essigsauerm Natrium und wasserfreiem Baryt dargestellt, da Dumas angiebt⁴⁾, dass so reines Gas entstehe. Wir haben aber seine Angaben nicht bestätigen können. Das so dargestellte Methan verdichtet sich nur sehr unvollständig in flüssiger Luft, es scheint sehr viel Wasserstoff zu enthalten und hat einen wenig constanten Siedepunkt.

Wir haben deshalb als vierten Punkt den Schmelzpunkt des Aethers gewählt, welche Substanz natürlich vorher gereinigt und getrocknet worden war.

Die Temperatur am Wasserstoffthermometer wurde zu -112.6° , die Millivoltzahl zu 5.10 gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1047.

²⁾ Professor Abegg war so freundlich, unser Voltmeter durch ein Normalelement zu controlliren. Die Abweichungen von den richtigen Zahlen waren aber so gering, dass wir vorzogen, keine Correcturen anzubringen. Die Ablesungen am Voltmeter gestatten aber nur eine Genauigkeit auf 0.02 -0.04 Millivolt, d. h. auf 0.5° .

³⁾ Zur Bestimmung dieses Punktes haben wir zwei Versuche ausgeführt. Der eine bei 756.9 mm Druck ergab als Temperatur -102.7° und 4.7 mv, der andere bei 744.3 mm Druck ergab -102.9° und 4.62 mv. Die benutzten Zahlen sind das Mittel auf denselben Druck von 756.9 mm berechnet.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 33, 81.

Setzt man in obige Gleichung $x = 5.1$ und berechnet t , so findet sich

$$t = -113.60^{\circ}$$

also in genügender Uebereinstimmung mit der am Wasserstoffthermometer abgelesenen Zahl.

Nachdem wir so eine ziemlich genaue Methode der Temperaturablesung gewonnen hatten, haben wir die Siede- und Schmelz-Punkte einer Reihe von Gasen und niedrig siedenden Flüssigkeiten bestimmt; wir denken, diese Bestimmungen später fortzusetzen.

Wir lassen zunächst die von uns gefundenen Zahlen in einer Tabelle folgen und knüpfen daran einige Bemerkungen über Darstellung, Reinheit etc. der betreffenden Körper.

Substanz	Millivolt	Siedepunkt	Druck	Millivolt	Schmelzp.
Sauerstoff	7.33	-181.4 ⁰	745 mm	—	—
Stickoxyd	6.15	-142.4 ⁰	757.2 mm	6.4	-150.0 ⁰
Ammoniak	—	—	—	3.53	-77.05 ⁰
Methan	6.48	-152.5 ⁰	749 mm	—	—
Aethan	3.91	-85.4 ⁰	749 mm	7.05	-171.4 ⁰
Aethylen	4.66	-102.65 ⁰	756.9 mm	—	—
Propylen	2.25	-50.2 ⁰	749 mm	bleibt flüssig in flüssiger Luft	
Trimethylen . . .	etwa 1.55	etwa -35 ⁰	749 mm	5.6	-126 ⁰
Acetylen	Sublimationspunkt 3.84	-83.8 ⁰	—	—	—
Toluol	—	+110 ⁰	—	4.3	-94.2 ⁰
Aethylbenzol . . .	—	+135—136 ⁰	—	4.3	-94.2 ⁰
Mesitylen	—	+164 ⁰	—	etwa 2.7	-59.6 ⁰ etwa
Cymol	—	—	—	3.44	-75.1 ⁰
Chlormethyl	—	—	—	4.7	-103.6 ⁰
Bromäthyl	—	—	—	5.2	-116.0 ⁰
Methylalkohol . . .	—	—	—	4.33	-94.9 ⁰
Aethylalkohol . . .	—	—	—	5.05	-112.3 ⁰
Aether	—	—	—	5.1	-112.6 ⁰
Aldehyd	—	—	—	5.38	-120.7 ⁰
Aceton	—	—	—	4.33	-94.9 ⁰
Glykol	—	—	—	0.7	-17.4 ⁰
Ameisens. Methyl . .	—	+32—33 ⁰	—	4.6	-101.2 ⁰
Essigester	—	—	—	3.84	-83.8 ⁰
Aethylamin	—	+19—20 ⁰	—	3.9	-85.2 ⁰

Das Stickoxyd wurde aus seiner Lösung in Eisenvitriol dargestellt, wobei der Sauerstoff möglichst ausgeschlossen wurde. Man erhält es dann als ganz farblose Flüssigkeit.

Das Ammoniak war aus Chlorammonium dargestellt, das vorher durch längeres Waschen mit Alkohol von allen organischen Beimengungen befreit worden war. Der Schmelzpunkt war sehr constant.

Das Methan wurde aus Zinkmethyl durch Zersetzung desselben zuerst mit Alkohol, dann durch Wasser gewonnen. Das nöthige

Zinkmethyl wurde nach der Methode von Ladenburg¹⁾ dargestellt, die sehr gute Ausbeute giebt.

Aethan wurde aus Zinkäthyl in ähnlicher Weise gewonnen.

Propylen wurde aus Propanol durch P_2O_5 gewonnen, hatte einen constanten Siedepunkt und erstarrte nicht in flüssiger Luft.

Trimethylen aus dem Bromür durch Natrium gewonnen, erstarrte sofort in flüssiger Luft. Der Siedepunkt war aber nicht constant.

Mesitylen erstarrt in flüssiger Luft zu einer durchsichtigen Masse, die erst bei höherer Temperatur in einen krystallinischen Zustand übergeht. Der Schmelzpunkt war zunächst sehr inconstant, durch Abgiessen des niedriger schmelzenden Theiles konnte man den annähernd constanten Schmp. -59.6° erhalten.

Der angewandte Alkohol war 100-procentig. Er geht in flüssiger Luft zunächst, wie auch Holborn und Wien angeben, in eine durchsichtige amorphe Substanz über, die aber bei langsamer Erwärmung zunächst zähflüssig, dann aber undurchsichtig und krystallinisch wird. Der Schmelzpunkt wurde von diesem Zustand bestimmt.

Aether geht direct in einen krystallinischen Zustand über, ebenso Aldehyd und Aceton.

Ob der colloïdale Zustand, der bei manchen Substanzen bei sehr niederen Temperaturen zunächst auftritt, als ein besonderer Aggregatzustand aufzufassen ist, erscheint zweifelhaft. Manche Beobachtungen sprechen dafür, doch ist ein Beweis noch nicht erbracht. Wir denken später darauf zurückzukommen.

275. A. Ladenburg: Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 15. Juni.)

In einer jüngst erschienenen Mittheilung²⁾ habe ich den Satz aufgestellt, dass eine Unterscheidung zwischen Racemkörpern und Gemengen enantiomorpher Verbindungen dadurch möglich werde, dass man die Löslichkeit der betreffenden Substanz für sich und mit Zusatz eines der enantiomorphen Componenten bestimme. Aendere sich die Löslichkeit, so liege eine racemische Verbindung, im anderen Fall ein Gemenge vor.

Ich habe damals auch an einigen Beispielen die Richtigkeit meiner Behauptung beweisen können. Und doch kann man sich Fälle denken, worauf mich Prof. Heydweiller aufmerksam machte, wo die Richtigkeit dieses Satzes eine Einschränkung erfährt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 173, 147.

²⁾ Diese Berichte 32, 864.