

lösliche Flocken, die bei 270° Anzeichen von Schmelzung zeigten, aber dabei verkohlten. Diese Angabe passt nicht auf meine  $\beta$ -Xyldinsäure, kann aber gegen deren Constitution, selbst wenn man einen normalen Verlauf der Ameisensäurereaktion voraussetzt, wohl nicht in's Gewicht fallen, da Blomstrand's Produkt augenscheinlich für die Reindarstellung der Säure nicht ausreichte.

### 399. Lancelot W. Andrews: Eine neue für chemische Zwecke geeignete Form des Luftthermometers.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität zu Bonn.]

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Mangel an einem Instrument, das hohe (über 360° liegende) und stetig sich ändernde Temperaturen anzeigen könnte, machte sich seit Langem fühlbar und scheint auch durch das schöne, von Crafts<sup>1)</sup> angegebene Luftthermometer, der Complicirtheit und Zerbrechlichkeit desselben halber, nur unvollkommen beseitigt. Die Quecksilberthermometer mit comprimirtem Stickstoff können bei solchen Temperaturen keinen hohen Grad der Genauigkeit beanspruchen.

Der Nullpunkt eines derartigen, in meinem Besitz befindlichen Instruments ist in ziemlich kurzer Zeit um 11.0° gestiegen, und Person<sup>2)</sup> erwähnt Fälle, in denen noch bedeutendere Veränderungen stattgefunden haben. Eine zweite und viel wichtigere Fehlerquelle liegt aber in der Korrektion für die nicht erhitzte Quecksilbersäule. Bei Temperaturen von 350—480° kann diese Korrektion leicht mehr als 15.0° betragen, und ist dabei nicht konstant, sondern wächst während einer Fraktionirung, da die Quecksilbersäule erst allmählich sich erwärmt. Dieser Umstand ist ungemein störend und macht eine genaue Fraktionirung mit kleinen Quantitäten einer Flüssigkeit äusserst schwierig. Ich habe z. B. beobachtet, dass etwa 20 g Phenylphosphat, die nach einer mit dem im nachfolgenden beschriebenen Thermometer ausgeführten Bestimmung ganz bei 407° siedeten, mit dem Quecksilberthermometer destillirt, zwischen Grenzen von 12° zu sieden schienen.

Das in Figur 1 schematisch dargestellte Luftthermometer<sup>3)</sup> ist von diesen Uebelständen ziemlich frei, zugleich einfach und sehr leicht zu handhaben. Das eigentliche Thermometergefäss *a*, enthaltend circa

<sup>1)</sup> Ann. de Chem. et de Phys. [5] 14, 409.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 65, 370.

<sup>3)</sup> Das Instrument kann von Dr. Geissler, Nachfolger Fr. Müller in Bonn bezogen werden.

1 ccm, steht durch das enge Kapillarrohr  $bc$  mit dem weiteren Rohr  $Nd$  von ca. 15 cm lichter Weite in Verbindung. In dem Konus an der Stelle  $N$ , wo das Rohr sich erweitert, befindet sich eine schwarze Glasspitze.<sup>1)</sup> Im breiten Theil des Rohrs  $d$  befindet sich ein ausgezeichnet geschliffener Glashahn. Dieses Rohr steht in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, der, bei  $e$  verzweigt, mit dem geschlossenen Manometer  $ghi$  und mit dem Gummibeutel  $f$  communicirt. Vorausgesetzt dass der Theil  $degf$  des Apparats mit Quecksilber und der Theil  $abc$  mit trockener Luft gefüllt sind, so ist die Wirkungsweise des Instruments folgende. Nehmen wir an,  $a$  besitzt irgend eine, aber eine bestimmte Temperatur, z. B. die des siedenden Quecksilbers, so wird zunächst durch auf den Gummibeutel ausgeübten Schraubendruck das Quecksilberniveau genau bis zur fixen Marke  $N$  (der Glasspitze) gebracht und alsdann die Höhe der Quecksilbersäule im Monometer  $h$  beobachtet. Durch Erwärmen des Luftgefässes auf eine höhere Temperatur wird natürlich das Niveau des Quecksilbers unter die Marke  $N$  herabgedrückt und kann durch erneuerten Schraubendruck auf den Gummibeutel  $f$  in die ursprüngliche Lage zurückgebracht werden.

In der Weise kann man immer das Niveau genau in Berührung mit der Spitze erhalten, und dann zeigt das Manometer den augenblicklich im Luftgefäss herrschenden Druck an, woraus sich die Temperatur berechnen lässt<sup>2)</sup>.

Sehr bequem ist es ein für alle Mal die Skalengrade des Manometers (als Abscissen) mit den entsprechenden Drucken und Temperaturen (als Ordinaten) graphisch darzustellen, dann braucht man eine Skalenangabe nur mit der Curve zu vergleichen, um sofort ohne Rechnung die angezeigte Temperatur ablesen zu können. Da die Luft in dem Manometer nicht immer dieselbe Temperatur besitzt, ist es erforderlich diese Temperatur mittelst eines an  $i$  angelegten Thermometers zu messen und die Skalenablesung danach zu berichtigen. In

1) Vergl. Crafts loc. cit.

2) Die Formel für diese Rechnung ist:

$$t = 357.3^{\circ} + \frac{H - H_k}{\frac{1}{330} H_q - 3\beta H} \left( 1 + \frac{v'}{v} \cdot \frac{H}{H_q} \cdot \frac{1}{1 + \frac{t' - 357.3^{\circ}}{630}} \right)$$

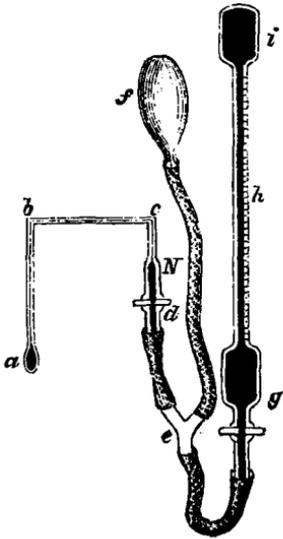
In dieser Formel bedeutet:

- $t$  die gesuchte Temperatur,  
 $H_g$  den Druck (Kor.), der dem Siedepunkt des Quecksilbers entspricht,  
 $H$  den Druck, welcher der Temperatur entspricht,  
 $3\beta$  die kubische Ausdehnung des Glases (0.000025),  
 $v$  das Volumen des Luftgefässes,  
 $v'$  - - - - - unerhitzten Verbindungsrohres des Luftgefässes bis zur Marke  
 (der Bruch  $\frac{v'}{v}$  sollte nicht grösser als  $\frac{1}{40}$  sein),  
 $t'$  die Temperatur dieser Verbindungen.

einem von mir benutzten Instrument beträgt z. B. diese Korrektur 3 mm auf jeden Grad unter oder über eine bestimmte Temperatur, und wird als konstant für alle Theile der Skala angenommen. Der durch diese Annahme begangene Fehler ist bei richtig gewählten Dimensionen des Manometers verschwindend klein <sup>1)</sup>).

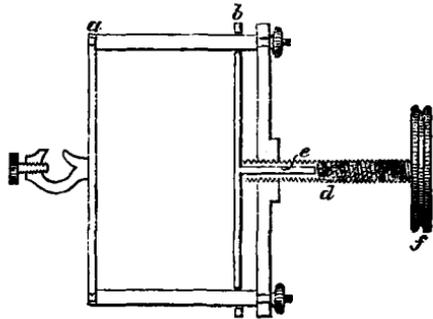
Das Manometer hat in runden Zahlen folgende Dimensionen. Die untere Kugel *g* fasst 8 ccm, die obere Kugel *i* 6.5 ccm, das Rohr zwischen beiden 1.5 ccm, die Skala ist 320 mm lang und in Millimeter eingetheilt. Die Grenzen der Anwendbarkeit liegen ungefähr von 300 bis 580°.

Figur 1.



Figur 2

$\frac{1}{3}$  der natürlichen Grösse.



Figur 2 stellt im Durchschnitt den Mechanismus dar, welcher zum Quetschen des Gummibeutels dient. Eine bewegliche Platte *b* wird gegen eine feste *a* durch die Schraube *d* vorgeschoben. Zwischen den Platten liegt der Gummibeutel. Um beide Platten parallel zu erhalten, trägt die bewegliche in ihrer Mitte einen festen Stift *e*, der ohne zu große Reibung in die hohle Axe der Schraube hineinpasst. Die Schraube ist aus Messing gefertigt, die Schraubenmutter aber und der Stift sind aus Stahl. Der runde Kopf *f* der Schraube soll 4–5 cm breit und ziemlich dick sein.

<sup>1)</sup> Ein in der oberen Manometerkugel *i* eingeschmolzenes Thermometer würde eine sehr genaue Bestimmung genannter Korrektur gestatten und scheint deshalb empfehlenswerth.

Für Operationen, bei denen kleine Mengen (2—250 g) Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen sind, soll das Thermometergefäss circa 1 ccm fassen, sonst darf es grösser sein.

Um ein Herausschleudern des Hahnes durch den Quecksilberdruck zu verhindern, kann man ihn entweder durch Anlegen eines Gummibandes oder durch eine Einrichtung festhalten, welche, obwohl nicht neu, doch nicht so allgemein bekannt sein mag, um eine Beschreibung derselben überflüssig erscheinen zu lassen. Man lässt den Zapfen etwas länger wie gewöhnlich anfertigen, so dass dessen schmaleres Ende einen Zoll aus dem Rohre hervorragt. Ueber diesen hervorragenden Theil des Zapfens schiebt man ein Stück Kautschukschlauch soweit, bis es fest gegen das Rohr drückt, und befestigt es alsdann mit Draht auf dem Zapfen. Zwischen Schlauch und Rohr wird ein Hartgummi- oder Pappiring gelegt. Durch die Elasticität des Gummischlauchs wird der Zapfen immer mit gelinder Pression in das Lager hineingezogen.

Als Nullpunkt ist es vortheilhaft, nach Crafts (l. c.) den Siedepunkt des Quecksilbers ( $357.3^{\circ}$ ) zu gebrauchen. Die Pressionen welche den Graden des Manometers entsprechen können, entweder aus den Inhaltsverhältnissen desselben ermittelt, oder direkt beobachtet werden, indem man den Theil *abcd* (Fig. 1.) des Apparats durch ein offenes Manometer ersetzt und dann das Quecksilber bis auf verschiedene Höhen, welche man in beiden Manometern vergleicht, durch den Quetschapparat hinauftreibt. Man kann das Instrument auch ganz empirisch graduiren durch Vergleich mit bekannten Temperaturen, z. B. den Siedepunkten des Quecksilbers, des Schwefels, des Phosphor-pentasulfids u. a. m. und Interpolation dazwischen liegender Temperaturen.

Beim Gebrauch werden sämtliche Theile des Apparats an einem gewöhnlichen Stative befestigt. Nachdem der Apparat einmal aufgestellt ist, dürfen selbstverständlich die fixe Marke *N* und die Manometerskala ihre relativen Höhen nicht verändern. Man lasse die Spitze *N* immer auf der Höhe eines bestimmten Skalenstrichs, z. B. bei 150 mm, bleiben. Schliesslich sei nur bemerkt, dass der Druck in den Kautschuktheilen, also auch in dem Manometer, stets grösser sein soll wie der Atmosphärendruck, damit ein Eindringen der Luft in den Apparat vermieden wird.

Mit diesem Instrument wurden beobachtet z. B. vorläufig folgende Siedepunkte:

Siedepunkt des Schwefels . . . . .	447 <sup>o</sup> (Regnault 448.4 <sup>o</sup> ),
- - Fünffachschwefelphosphors	527 <sup>o</sup> (Hittorf 530 <sup>o</sup> ),
- - Phenylphosphats . . . . .	407 <sup>o</sup> .

Natürlich kann man, anstatt der beschriebenen Konstruktion, ein offenes Manometer benutzen, was, wie ich mich überzeugt habe, für gewisse Zwecke den Vorzug verdient. Eine Anwendung des dem beschriebenen Apparate zu Grunde liegenden Principis für die Bestimmung der höchsten Temperaturen liegt nahe <sup>1)</sup>).

#### 400. E. Paternò: Zur Geschichte der Perkin'schen Reaktion.

(Eingegangen am 25. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit grossem Erstaunen entnehme ich aus einer im 14. Hefte, S. 1824, dieser Berichte enthaltenen Mittheilung des Hrn. Prof. Fittig, in welcher er eine neue, durch Erhitzen von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhaltene Säure beschreibt, dass er daraus, als noch unbekannt, die Folgerung zieht, dass in den Perkin'schen Synthesen die Condensation nicht zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt.

Ohne hier näher darauf eingehen zu wollen, ob bei der Perkin'schen Reaktion immer die Einwirkung im letztgenannten Sinne verläuft, glaube ich Hrn. Prof. Fittig daran erinnern zu müssen, dass in meinem Laboratorium schon seit dem Jahre 1878 mein damaliger Assistent, der jetzige Professor Oglialoro, eine ganze Reihe ähnlicher Beobachtungen gemacht hat, die in der *Gazetta Chimica Italiana* Bd. VIII, S. 429, Bd. IX, S. 428 und 533 und Bd. X, S. 481 veröffentlicht sind. Uebrigens ist die erste Abhandlung auch schon im Jahresbericht für das Jahr 1878, S. 828, im Auszuge wiedergegeben und auch von den anderen sind Auszüge in deutschen Journalen erschienen.

Ich hielt es für meine Pflicht diese Bemerkung zu veröffentlichen, weil ich nicht weiss, wann Hr. Oglialoro von der Fittig'schen Arbeit wird Kenntniss erlangen können, und ich ihm hierdurch ein Untersuchungsgebiet vorbehalten möchte, das er seit 1878 ohne Unterbrechung bearbeitet hat.

Palermo, 22. September 1881.

<sup>1)</sup> Herr Direktor Strassburg der hiesigen Wessel'schen Porzellanfabrik hat die Freundlichkeit gehabt, die Darstellung der Porzellantheile eines Apparats, der für Temperaturen bis zum Weichwerden des Porzellans brauchbar sein soll, zu unternehmen.