

der katalytischen Erscheinungen dar und können nur wärmstens empfohlen werden.

P. Schuftan, Gasanalyse in der Technik. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1931. Preis kart. RM. 5.50.

Es handelt sich um den Sonderdruck einer in Band 4 des Handbuchs von Engler-Höfer über das Erdöl erschienenen Anleitung zur Analyse gasförmiger Erdölprodukte. Die hierfür in Betracht kommenden Verfahren sind eingehend behandelt. Der Titel „Gasanalyse in der Technik“ lässt vermuten, dass auch andere bei der Untersuchung der Erdöl-gase nicht vorkommende Untersuchungsmethoden in dem Buch enthalten wären, ist also etwas zu weit gefasst. Wenn man hiervon absieht, kann man das Buch nur als eine sehr zuverlässige, manches Neue bringende Vorschriftensammlung empfehlen.

J. V. Dubsky, Selbsttätige Filtrationsapparate. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1931. Preis geh. RM. 3.—.

Die Frage, wie sich das zeitraubende Filtrieren automatisch gestalten liesse, hat wohl jeden Analytiker schon lebhaft beschäftigt. Wenn auch in vielen Fällen eine wirkliche Lösung nicht gefunden ist, so gibt es doch eine ganze Reihe von oft brauchbaren Verfahren. Jeder Laboratoriumsleiter sollte daher die kleine Schrift von Dubsky durchsehen, er wird sicherlich mehr als einen Arbeitsgang finden, bei dem eine der angegebenen Methoden mit Vorteil benutzt werden kann. Die Erfinder neuer selbsttätiger Filtrationsverfahren werden aus dem vorliegenden Buch lernen können, wie vieles schon einmal da gewesen ist.

Hugo Dingler, Philosophie der Logik und Arithmetik. Verlag von Ernst Reinhardt, München 1931. Preis geb. RM. 9.80.

Auf das vorliegende Buch kann an dieser Stelle ebenso wie auf ein früheres Buch des gleichen Verfassers<sup>1)</sup> nur hingewiesen werden. Das Buch stellt sich die Aufgabe, das Wesen der logischen Grundgesetze darzulegen.

L. Fresenius.

**Schmelzpunktsbestimmungen<sup>2)</sup>.** Auf demselben Prinzip, den Schmelzpunkt einer Substanz aus der Abkühlungskurve zu bestimmen, beruht der Apparat von G. Lynn<sup>3)</sup>, der bei Schmelzpunkten bis 400° verwendbar ist. Die Menge der zu untersuchenden Substanz muss etwa 1 *ccm* betragen; bei Verwendung von Thermo-elementen zur Temperaturmessung genügt eine beträchtlich kleinere Substanzmenge. Der Apparat besteht aus einem, das Thermometer oder das Thermo-element und die Substanz enthaltenden Proberöhrchen, das von einer Röhre umgeben ist, die durch ein mit Draht umwickeltes Glasrohr erwärmt wird. Ein evakuiertes, nicht versilbertes Dewar-Gefäß nimmt diese Röhre auf. Der Schmelzpunkt ergibt sich wiederum aus der zeitlich verfolgten Abkühlung.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **83**, 190 (1931). — <sup>2)</sup> Fortsetzung des Berichtes in dieser Ztschrft. **84**, 443 (1931). — <sup>3)</sup> Journ. physical Chem. **31**, 1381 (1927); durch Chem. Zentrbl. **98**, II, 2465 (1927).

J. R. Hosking und W. F. Short<sup>1)</sup> verwenden in dem von ihnen konstruierten Schmelzpunktapparat zur Erhitzung einen Luftstrom. Die Apparatur, mit der Schmelzpunkte bis  $300^{\circ}$  und höher bestimmbar sind, ist aus Abb. 22 ersichtlich. Das rechtwinklig gebogene Rohr aus schwer schmelzbarem Glase (äusserer Durchmesser 1,6 cm) ist mittels einer Kupferkappe mit den Heizspiralen (16 cm lang, Durchmesser der äusseren Spirale 8,5 cm, Durchmesser der inneren Spirale 5 cm; Rohrdurchmesser 1 cm mit 1,5 mm Wandstärke) verbunden, die in einem Gehäuse aus Kupferblech eingebaut sind. Als geeignete Heizquelle dient ein Pilzbrenner mit zwei, den Durchmessern der Spiralen entsprechenden Flammenringen. Eine an das Kühlrohr angeschlossene Wasserstrahlpumpe saugt Luft durch den Apparat; die Erhitzung des Luftstromes kann durch die Gasflamme, durch die Stärke des Luftstromes sowie durch den Zustrom an kalter Luft durch den Hahn B reguliert werden. Das Capillarröhrchen mit Substanz ist am Thermometer mit einem dünnen Kupferdraht befestigt. Bei Schmelzpunkten unter  $300^{\circ}$  ist keine Fadenkorrektur notwendig. Der Apparat eignet sich besonders zu Reihenuntersuchungen, da er sehr schnell abkühlt.

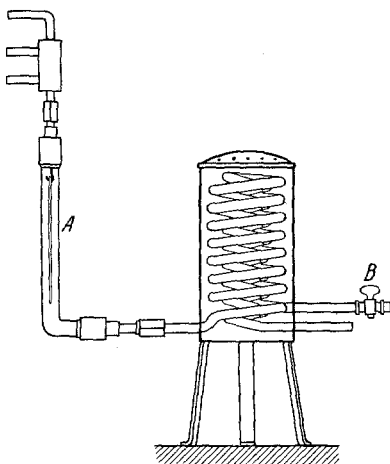


Abb. 22.

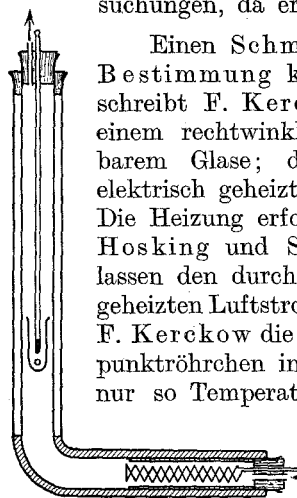


Abb. 23.

Einen Schmelzpunktapparat, der die unmittelbare Bestimmung korrigierter Schmelzpunkte gestattet, beschreibt F. Kerckow<sup>2)</sup>. Der Apparat (Abb. 23) besteht aus einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase; der untere wagrechte Schenkel enthält die elektrisch geheizte Drahtspirale mit etwa 7 Ohm Widerstand. Die Heizung erfolgt wie bei dem beschriebenen Apparat von Hosking und Short mittels durchströmender Luft. Diese lassen den durch einen Gasbrenner in einer Kupferrohrspirale geheizten Luftstrom direkt um das Thermometer spülen, während F. Kerckow die Quecksilberkugel desselben mit dem Schmelzpunktröhrchen in ein kleines Paraffinbad eintauchen lässt, da nur so Temperaturgleichheit beider gewährleistet wird. Der obere senkrechte Schenkel, der durch einen Luftmantel vor Wärmeverlust geschützt ist, nimmt das Thermometer in seiner ganzen Länge auf. In das untere Ende des Rohres wird ein Luftstrom von konstanter

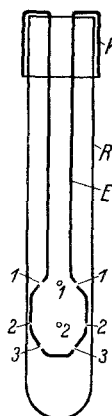
<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 45, 89 T (1926). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 53, 219 (1929).

Strömungsgeschwindigkeit eingeblasen, der sich dann an der Heizspirale erwärmt. Mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes ist der durch ein Ampèremeter messbare Heizstrom regulierbar, so dass der Temperaturgang in der Nähe des Schmelzpunktes auf 1—2 Minuten je Grad Steigerung eingestellt werden kann. Wird nach Einschalten eines konstanten Luftstromes (950 l/Stde.) die Spirale mit einem Strom von 6 Ampère geheizt, so beträgt die Temperatur nach 4 Minuten 100° C, nach weiteren 6 Minuten 200° C, bei 7 Ampère Belastung nach 10 Minuten 300° C. Nach dem Ausschalten des Heizstromes bei den erreichten Temperaturen tritt noch eine Nachwirkung auf, die bei 100° C 30°, bei 200° C 11° und bei 300° C 5° beträgt. Vor dem Gebrauch des Apparates ist deshalb ein für allemal festzustellen, wie gross diese Nachwirkungen sind und welche Stromstärken erforderlich sind, um bei den einzelnen Temperaturen den richtigen Temperaturgang von 1—2 Minuten je Grad zu haben. Die Schmelzpunktbestimmung gestaltet sich dann folgendermaßen: Nach Einstellung des konstanten Luftstromes wird ein Heizstrom von 6—7 Ampère eingeschaltet, bis eine Temperatur erreicht ist, die so viel unter dem mutmaßlichen Schmelzpunkt liegt, als der Nachwirkung der Heizvorrichtung entspricht. Nun wird der Strom ausgeschaltet, worauf nur noch der Schmelzvorgang zu beobachten ist. Das Anheizen wird zweckmäßig an einem 1/1<sup>0</sup>-Thermometer verfolgt; dieses wird beim Einschalten gegen das mit dem Schmelzpunktsrohr versehene 1/10<sup>0</sup>-Thermometer ausgetauscht. Der Apparat wird von der Firma C. Desaga, Heidelberg, geliefert.

Zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte gibt R. Anschütz<sup>1)</sup> einen einfachen Apparat an. Ein cylindrisches, oben offenes Gefäss aus starkem Kupferblech (20 cm Höhe, 6,5 cm Durchmesser, mit hart gelötetem Boden) hat zwei gegenüberliegende Ausschnitte (19,5 cm hoch und etwa 4,5 cm weit); zu beiden Seiten derselben sind Kupferblechstreifen aufgenietet, so dass Schlitze entstehen, durch die man passende Glimmerplatten schieben kann. Auf diesem Gefäss sitzt ein tubulierter Deckel aus Kupferblech vom Durchmesser 7,0 cm, an den eine Kupferkappe mit einem Durchmesser von etwa 4,5 cm und einer Höhe von 2,5 cm gelötet ist. In die Kappe ist ein Mantel (von derselben Höhe wie das Gefäss) aus 5 mm starkem Asbestpapier geschoben, der am anderen Ende ebenfalls in einer ringförmigen Kupferfassung steckt. Eine kreisrunde Asbestplatte, in die Kupferfassung geschoben, liegt dann auf dem Boden des Gefässes auf. Der Asbestmantel ist mit Ausschnitten versehen, die denen des Kupfergefässes entsprechen; die Asbestfütterung vermeidet eine zu rasche Erhitzung oder Abkühlung. An dem Gefässboden ist zur Schonung desselben eine runde Kupferplatte mit vier kurzen Kupferstäbchen befestigt. Zur Schmelzpunktbestimmung wird das Thermometer mit der Substanzprobe in den Tubus eingesetzt. Unter Beleuchtung des Innenraums durch eine hinten oder seitlich aufgestellte Lichtquelle beobachtet man mit der Lupe den Schmelzvorgang. In der Nähe des Schmelzpunktes bestimmt man die Zeit, in der die Temperatur

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 116, 291 (1927).

um  $1^{\circ}$  steigt. Der Apparat ist von der Firma C. Gerhardt, Bonn zu beziehen.



Einen Schmelzpunktapparat für mehrere gleichzeitige Bestimmungen hat M. Speter<sup>1)</sup> angegeben. In der Neukonstruktion<sup>2)</sup> ist die Abschlusskappe K (Abb. 24) mit dem Einsatzrohr E verschmolzen, das sich so in einfacher Weise auf den oberen Rand des Heizrohrs aufsetzen lässt. Dadurch wird das Stützrohr am Boden des Einsatzrohrs, wie es die alte Konstruktion aufweist, überflüssig, und der ganze Apparat hat nur zwei Einzelteile, das Heizrohr R zur Aufnahme der Heizflüssigkeit (Paraffin, Schwefelsäure) und das unten bauchartig erweiterte Einsatzrohr E. Zur Aufnahme der Schmelzpunktröhrchen ist die bauchige Erweiterung des Einsatzrohrs mit Löchern 1 versehen; für die Zirkulation der Heizflüssigkeit dienen die Löcher 2 und 3. Das Thermometer und die Röhrchen ruhen auf dem Boden des Einsatzrohrs; durch Auf- und Abbewegen des Ein-

Abb. 24. satzrohrs im Heizrohr kann man die Heizflüssigkeit gut durchmischen. Der durch D. R. G. M. geschützte Apparat wird von der Firma Gustav Müller, Ilmenau (Thüringen) hergestellt.

Eine einfache und schnelle Bestimmung des Schmelzpunktes hat L. W. Winkler<sup>3)</sup> durch folgende Versuchsanordnung erzielt. Als Heizgefäß verwendet Winkler einen 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, dessen Hals auf etwa 30 mm erweitert ist, oder einen weithalsigen Stehkolben von 100 ccm. In den Kolbenhals ist eine kurze Probierröhre von 1 mm Wandstärke, die oben wulstig ausgebogen ist, so eingehängt, dass ihr zugeschmolzenes Ende ungefähr noch 1 cm vom Boden des Kolbens entfernt bleibt. Die Schmelzröhrchen haben 4–5 mm inneren Durchmesser und etwa 0,3 mm Wandstärke; ihre Länge beträgt 20–25 cm. Die Bestimmung selbst gestaltet sich folgendermaßen. Einige Zentigramme der Substanz bringt man in den Schmelzröhrchen über ganz kleiner Flamme vorsichtig zum Schmelzen. Die Schmelzröhre wird dann in nahezu wagrechter Lage um ihre Achse gedreht, damit die Wände 2–3 cm hoch von der Substanz überzogen werden. Durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt man den unteren Teil der Röhre vollkommen ab. Die Badflüssigkeit (bei Schmelzpunkten unter  $140^{\circ}$  Pentachloräthan, bei höheren Schmelzpunkten Schwefelsäure) im Erlenmeyerkolben beträgt 60–70 ccm, in der Probierröhre soll sie 1–2 cm höher stehen als im Kolben. Thermometer und Schmelzröhre, die in den aus Zinkblech bestehenden Deckel eingesetzt werden, dienen als Rührer. Bis ungefähr  $10^{\circ}$  unter dem Schmelzpunkt kann mit grosser Bunsenflamme erhitzt werden, dann aber verkleinert man die Flamme und entfernt den Bunsenbrenner schliesslich ganz; unter fortwährendem Umrühren beobachtet man die Temperatur, bei der die an der Glaswand haftende Schicht abschmilzt und sich Flüssigkeit am Boden der Röhre anzusammeln beginnt. Die vom Verfasser auf

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 49, 981 (1925); vergl. diese Ztschrift. 72, 370 (1927). —

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 51, 443 (1927). — <sup>3)</sup> Arch. der Pharm. 266, 45 (1928).

empirischem Wege gefundenen Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden sind folgende:

50°	0,2°	100°	1,0°	150°	2,5°
60°	0,3°	110°	1,2°	160°	2,8°
70°	0,4°	120°	1,5°	170°	3,2°
80°	0,6°	130°	1,8°	180°	3,6°
90°	0,8°	140°	2,1°	190°	4,0°
				200°	4,4°

Sie können ohne wesentlichen Fehler für die üblichen Thermometer (30 cm lang, Temperaturintervall von 0—120° oder von 0—200° C) benutzt werden, wenn das Thermometer eben bis zu seinem Nullpunkt in die Flüssigkeit eintaucht.

Schmelzpunktsbestimmungen mit Hilfe des elektrischen Signals führen G. Wick und G. Barchfeld<sup>1)</sup> mit dem von E. Berl und A. Kullmann<sup>2)</sup> empfohlenen Schmelzpunktblock aus. Derselbe ruht in einem Ring eines Stativs; an der Vorderseite des Ringes befindet sich eine Mikrometerschraube mit Platinspitze. Ein am Stativ beweglicher Kontaktarm mit platinierter Scheibe löst beim Berühren der Mikrometerschraube eine Klingel aus. Die Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: Das leere Schmelzpunktröhrchen, in das ein Glasröhrchen eingeschoben ist, wird in den Block eingesetzt. Durch Feineinstellung der Mikrometerschraube schliesst man den Stromkreis, füllt das Röhrchen mit der Substanz, die auf 2 mm zusammengepresst wird und beginnt mit dem Erhitzen des Blocks. Das Schmelzen der Substanz bewirkt ein Sinken des Glasstabes, wodurch der Kontaktarm die Mikrometerschraube berührt und die Klingel auslöst. Bei Substanzen, die während des Erhitzens erweichen, sinkt der Stab allmählich und schliesst den Stromkreis erst, nachdem die Substanz ganz geschmolzen ist. Die Schmelzpunkte stimmen mit den von E. Berl und A. Kullmann erhaltenen sehr gut überein.

Eine Vorrichtung, mit der der Schmelzpunkt mit Hilfe eines Thermoelements unter dem Mikroskop bestimmt werden kann, gibt Anneliese Niethammer<sup>3)</sup> an. Die Substanz befindet sich in einem Nöpfchen aus Quarzglas, das in einer Öffnung des kleinen ringförmigen Heiztischchens hängt. Letzteres besteht aus Mahagoniholz und steht so auf dem Mikroskoptisch, dass der Schmelzvorgang durch das Mikroskop beobachtet werden kann. Die Erhitzung der Substanz geschieht mittels eines in Asbest gebetteten Heizdrahts (bis 500° bei 14 Volt). Das zur Bestimmung der Temperatur dienende Thermoelement besteht aus Kupfer-Konstantan. Die beiden Drähte sind an einem Ende mit Silber hart zusammengelötet und am andern Ende mit blanken Drähten versehen, die in Glascapillaren drehbar gelegt sind; sie enden in zwei Lötspitzen, von denen die eine in die Substanz, die andere in schmelzendes Eis eintaucht. Der Thermostrom wird mit dem an das Thermoelement angeschlossenen Pyrometer gemessen.

<sup>1)</sup> Chem. Fabrik 1, 281 (1928). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 72, 369 (1927). — <sup>3)</sup> Mikrochemie 7, 223 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, II, 914 (1929).

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes hochschmelzender Mineralien wie Schwefel- und Arsenmineralien beschreibt L. H. Borgström<sup>1)</sup> ein neues Verfahren. Von der fein gepulverten Substanz werden einige *mg* in eine Glascapillare, bei Schmelzpunkten über 900° in Quarzcapillaren, gefüllt. Das Erhitzen der Röhren erfolgt in einem Platintiegel, in dem sich als Heizbad ein geschmolzenes Salzgemisch von geeigneter Zusammensetzung befindet. Bei Temperaturen oberhalb Rotglut wird die Substanz durch ganz kurzes Herausnehmen der Capillaren aus dem Bade beobachtet; zur Temperaturmessung dient ein Le Chatelier-Thermoelement, dessen Lötstellen ohne Schutzrohr in das Salzbad eintauchen. Die Schmelzpunkte der Metallsulfidmineralien liegen relativ tief: Realgar ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) 310°, Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) 325°, Antimonglanz ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) 546°.

Über eine empfindliche Methode zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Gelatinegallerten berichtet W. Matthaes<sup>2)</sup>. Er verwendet dazu eine Apparatur (Abb. 25), die im wesentlichen aus einem 16 *cm* langen Metallröhrchen A, das die Gelatinelösung aufnimmt, und einem Stempel B, einem kleinen Metallkegel, besteht, an dessen Spitze ein dünner Metallstab C als Führungsstange angebracht ist. Dieser ist durch einen Hartgummistopfen D isoliert geführt. Das Gewicht des Stempels mit Führungsstange beträgt 10 *g*. Am oberen Ende des Stopfens befindet sich eine Metallplatte E, ebenso ist am Kopf der Führungsstange eine Metallplatte F angebracht. Die beiden Metallplatten sind über ein Taschenlampelement mit einer Klingel verbunden. Die aus der Abbildung ersichtlichen Maße der Apparatur sind genau einzuhalten. Die Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung ist folgende: Die lufttrocknen Gelatineproben werden nach 24stündigem Einweichen bei Zimmertemperatur

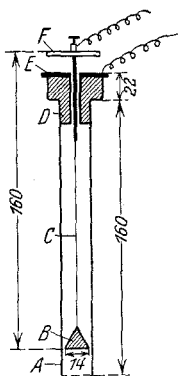


Abb. 25.

$\frac{1}{2}$  Stunde im Thermostaten bei 65° C gelöst. Ein sorgfältiges Durchmischen der hochviscosen Lösungen ist erforderlich. Je 10 *ccm* der Lösung werden in die Schmelzpunktsröhrchen eingefüllt; die Röhrchen werden gut verkorkt und sofort in einem Thermostaten bei 25° C 48 Stunden ausgealtert. Das lange Ausaltern erreicht, dass nicht schon kleine Schwankungen in den Versuchsbedingungen beim Herstellen der Lösungen den Schmelzpunkt beeinflussen. Je näher die Ausalterungstemperatur am Schmelzpunkt liegt, um so rascher und weitgehender kann man die Gelatine ausaltern. Nach dem Ausaltern werden die Röhrchen geöffnet, in ein elektrisch angeheiztes Wasserbad gebracht; der Hartgummistopfen mit dem Stempel wird nun aufgesetzt. Das Einbringen erfolgt bei einer Wassertemperatur von 25° C. Das Bad wird durch eine kleine Kohlenfadenlampe geheizt und mittels Rührwerks gut gemischt. Die Erwärmung des Bades soll von 25° C auf 31° C in etwa 55 Minuten

<sup>1)</sup> III. Nordiska Kemistmötet 1926. S. 169 (1928); durch Chem. Zentrbl. 100, I, 1483 (1929). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 53, 910 (1929).

erfolgen, die Temperaturablesung geschieht mittels eines Beckmann-Thermometers. Als Schmelzpunkt wird die Temperatur abgelesen, bei welcher der auf die Gallertoberfläche aufgesetzte Stempel ein bestimmtes Stück (etwa 3 cm) in die Gallerte eingesunken ist; in diesem Augenblick löst sich die eingeschaltete Klingel aus. Mit der Methode lässt sich eine Übereinstimmung der Schmelzpunkte auf  $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$  ohne Schwierigkeit erreichen, doch ist ein peinliches Einhalten der Versuchsbedingungen unbedingt notwendig.

Zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Paraffinen, Wachsen, Pechen, Harzen, Asphalten und dergl. schlägt H. Herbst<sup>1)</sup> einen Apparat (Abb. 26) vor, der gestattet, eine genaue Erweichungskurve aufzunehmen, was die Methode von G. Kraemer und C. Sarnow<sup>2)</sup> nicht zulässt. Er besteht aus einem weiteren Becherglas von etwa 85 mm Durchmesser und 165 mm Höhe, in welches ein engeres Becherglas von etwa 70 mm Durchmesser und 130 mm Höhe mittels eines Ringes aus Metall eingehängt ist. Beide Bechergläser sind mit der Heizflüssigkeit, Wasser oder Paraffinöl, gefüllt, im äusseren steht die Flüssigkeit ungefähr 13 cm hoch. Das engere Becherglas ist wiederum mit einem Metalldeckel versehen, der eine Öffnung zur Aufnahme des Thermometers hat. In der Mitte ist ein Messingcylinder von etwa 60 mm Höhe und 20 mm Durchmesser hart eingelötet, unten ist er zentral auf etwa 11 mm lichte Weite und 30 mm tief ausgebohrt; die Bohrung verengt sich dann auf 4,2 mm lichte Weite. In den Cylinder wird ein Reagensglas von 10 mm Durchmesser mit Hilfe einer Schraube festgeklemmt. Durch die enge Bohrung gleitet ein runder Messingstab (4 mm Durchmesser, 205 mm Gesamtlänge), der in 110 mm Höhe einen kleinen Ring, welcher verhindert, den Stab über eine gewisse Höhe hinaufzuschieben, und oben ein cylindrisches Messinggewicht von 10 mm Durchmesser und 30 mm Länge trägt. Das Gewicht ist mit einer 4,1 mm-Bohrung versehen; mittels einer Schraube kann es in bestimmter Höhe befestigt werden. Die mm-Teilung des Stabes ermöglicht die Ablesung der Fallhöhe. Der Messingstab ist an einem Faden über eine Rolle von 12,7 mm Durchmesser mit zwei Windungen aufgehängt; ein Messingcylinder von 30 mm Länge und 8 mm Durchmesser hält ihm das Gegengewicht. Der Drehpunkt der mit einem Zeiger versehenen Rolle befindet sich 7 mm seitlich verlagert etwa 95 mm über der Oberkante des durchbohrten Messingcylinders. Der Durchmesser der Skala ist 16 cm. Zur Messung wird der Messingstempel hochgezogen und das mit dem Material bis zur Marke gefüllte Reagensrohr so weit in den Messingcylinder eingeschoben, dass der Stempel die Oberfläche der Masse berührt; dann wird das Reagensglas festgeschraubt.

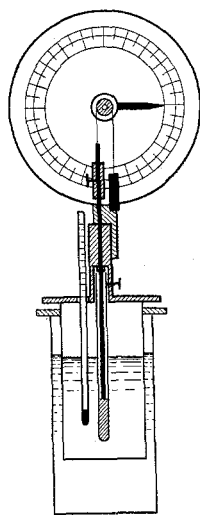


Abb. 26.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 51, 141 (1927). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 45, 458 (1906).

Beim Einfüllen des geschmolzenen Materials ist darauf zu achten, dass es beim Abkühlen eine möglichst glatte ebene Oberfläche erhält. Das Erwärmen der Badflüssigkeit muss langsam und gleichmäßig erfolgen. Erweicht die Masse, so dringt der Stempel in dieselbe ein, der Ausschlag des Zeigers gibt die Eindringungstiefe für jede abgelesene Temperatur; sie kann durch Verstellen des Gewichts reguliert werden, normalerweise beträgt sie 20 mm. Der Apparat zeigt die kleinste Veränderung sofort an, und man kann damit den Verlauf der Erweichungskurve gut feststellen. Ferner ist er auch zur Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten und von Umwandlungspunkten geeignet. Er wird von der Firma H. Fahrenholz, Glasinstrumente, Jena, geliefert.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes, bezw. des Erstarrungspunktes von Paraffinen kann nach J. Kisser<sup>1)</sup> am geeignetsten nach der Halleschen<sup>2)</sup> oder nach der gewöhnlichen Capillarmethode ausgeführt werden. Nach der ersten Methode erhitzt man ein kleines Becherglas, das etwa bis zu  $\frac{3}{4}$  seines Inhalts mit Wasser gefüllt ist, ungefähr 10° über den mutmaßlichen Schmelzpunkt des Paraffins. Ein kleines Stück Paraffin, auf das Wasser gebracht, bildet auf dem Wasser eine kleine, runde Scheibe, deren Durchmesser höchstens 6 mm sein soll. Nun wird ein Thermometer in das Wasser getaucht, worauf man das Wasser abkühlen lässt. Das Thermometer zeigt den Schmelzpunkt in dem Augenblick an, in dem sich auf dem geschmolzenen Paraffin ein Häutchen bildet. Dieses Verfahren gibt genaue Werte, nur muss darauf geachtet werden; dass eine Abkühlung in Zugluft vermieden wird. Bei der Capillarmethode mit den üblichen Schmelzpunktröhrchen wird der Beginn des Schmelzens von der Temperatur angezeigt, bei der das Paraffin zusammensintert und an den Rändern durchscheinend wird, das Ende des Schmelzens durch jene Temperatur, bei der die Substanz vollständig durchsichtig geworden ist. Für mikroskopische Arbeiten ist zu empfehlen, drei Sorten Paraffin vom Schmelzpunkt 40°, 50° und 60° vorrätig zu haben und daraus solche mit dazwischenliegenden Schmelzpunkten durch Mischen herzustellen. Ein Produkt vom Schmelzpunkt  $s_3$  erhält man, indem man eine abgewogene Menge  $x$  des Paraffins mit dem höheren Schmelzpunkt  $s_1$  mit einer Menge  $y$  des Paraffins vom Schmelzpunkt  $s_2$  mischt.  $y$  berechnet sich aus der Formel:  $y = x(s_1 - s_3):(s_3 - s_2)$ . Geht man von einer bestimmten Menge  $y$ , so ergibt sich die Menge  $x$  der anderen Paraffinsorte aus der Formel:  $x = y(s_3 - s_2):(s_1 - s_3)$ . Wird eine bestimmte Menge Paraffin vom gewünschten Schmelzpunkt  $s_3$  verlangt, so ist die Berechnung nach folgenden Formeln durchzuführen:

$$y = z(s_3 - s_1):(s_2 - s_1); \quad x = z - y$$

$$x = z(s_2 - s_3):(s_2 - s_1); \quad y = z - x$$

Bei der Bestimmung des Tropfpunktes von Fetten, Pechen, Asphalten, Paraffinen, Wachsen und Bitumen nach der von G. Kraemer und C. Sarnow<sup>3)</sup> beschriebenen Methode hat

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. wiss. Mikroskopie 44, 443 (1927); durch Chem. Zentrbl. 99, I, 1204 (1928). — <sup>2)</sup> Vom Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S. gearbeitet. Siehe D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 307 (1924). — <sup>3)</sup> Chem. Industrie 26, 55 (1903); vergl. diese Ztschrft. 45, 458 (1906).



M. Wendriner<sup>1)</sup> auf einige Mängel aufmerksam gemacht. Es gelang ihm nicht, übereinstimmende Resultate zu erzielen; die Differenzen bei derselben Pechprobe betrugen bis zu 5° C. Die Ursache dieser Abweichungen findet M. Wendriner in der Hauptsache in der verschiedenen Geschwindigkeit der Temperatursteigerung durch die allmähliche Erhitzung des Wasserbades. Die bei der Methode gewählte Endreaktion, das Durchfließen des Quecksilbers durch die schmelzende Pechschicht, zeigt nicht den Schmelzpunkt im physikalischen Sinne an, sondern nur den Endpunkt einer durch den Druck des Quecksilbers bewirkten Formveränderung der Probe, welche von der Plastizität derselben abhängt. Der Endpunkt ist demnach nur ein konventionelles Maß der durch die Wärmezufuhr bewirkten Erhöhung der Plastizität, wobei die Schnelligkeit der Erhitzung eine bedeutende Rolle spielt. Je schneller die Temperatur des Wasserbades gesteigert wird, desto ungleichmäßiger wird durch die schlechte Wärmeleitung der Pechprobe die Temperatur und damit die Plastizität der Pechprobe sein. Ferner wird die Temperatur des Wasserbades bei der Erreichung des Endpunktes je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung höher oder tiefer liegen. Diese Fehlerquellen sind in der vom Verfasser angegebenen Methode, wenn sie genau eingehalten wird, berücksichtigt. Die Apparatur besteht aus einem 20 cm hohen und 10 cm weiten Becherglas, das mit 1 l destilliertem, luftfreien Wasser gefüllt ist, einem Deckel aus Metall oder Hartgummi, welcher in der Mitte ein Loch von 26–28 mm Weite und an der Seite ein kleines Loch zur Aufnahme eines gewöhnlichen Thermometers enthält, dem Luftbad mit dem Proberöhrchen und einem Fabrikthermometer, dessen Stil etwa 16 cm lang ist. Das Proberöhrchen (genau 16 cm lang, 8 mm lichte Weite, 1 mm Wandstärke, mit plan abgeschliffenen Enden) hängt mittels eines etwas konischen Korkstopfens von 20 mm Höhe in einem als Luftbad dienenden Reagensrohr (genau 20 cm hoch und 25 mm weit) und schneidet oben mit dem Korkstopfen ab. Ein zweiter lose in dem Luftbade beweglicher Stopfen dient als Führung, um die Pechprobe in zentraler Lage zu erhalten. Zu seiner Beschwerung enthält das Luftbad etwas Quecksilber. Das Reagensrohr ist mittels durchbohrten Korkstopfens, der wiederum mit dem oberen Rande des Rohres abschneidet, in das zentrale Loch des Deckels eingesetzt. Mit einem kleinen, um den oberen Teil des Stieles gelegten Gummiring wird das Thermometer so in das Proberöhrchen eingehängt, dass sein Quecksilbergefass sich grösstenteils in dem eingewogenen Quecksilber befindet, ohne jedoch den Pechstopfen zu berühren. Die Arbeitsvorschrift ist folgende: 100 g des auf Erbsengrösse zerkleinerten Pechs werden in einem auf 150° C erhitzten Ölbade, dessen Deckel ein Thermometer und 1–6 kupferne, tiefe cylindrische Einsätze trägt, eingeschmolzen. Für jede Pechprobe werden 3–4 Proberöhrchen mit einer 10 mm tiefen Pechschicht gefüllt. Am besten erreicht man dies, wenn man jedes oben und unten offene Röhrchen in eine Stativklammer einspannt und in jedes einen an seinem oberen Ende plan geschliffenen Glasstab so einschiebt, dass er unten auf der Platte des Stativs aufsteht.

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 18, 622 (1905).

Das Glasrohr verschiebt man so, dass das Ende des Glasstabes genau 10 mm vom oberen Ende der Röhre absteht; vorteilhaft geschieht dies mit Hilfe eines kleinen Metallkörpers, der einen Zapfen von 10 mm Länge hat, mit dem er auf das Glasrohr gesetzt wird. In den Hohlraum des Glasrohrs gibt man einen Tropfen Wasser und hebt den Glasstab unter Drehen etwas an, so dass der capillare Raum um das obere Ende des Glasstabes mit Wasser gefüllt ist. Das überschüssige Wasser im Hohlraum tupft man mittels Filtrierpapierstäbchen ab und erhitzt mit nichtleuchtender Bunsenflamme den oberen Rand des Röhrchens gleichmäßig  $\frac{1}{2}$  Minute lang; das Wasser in dem capillaren Raum darf dabei nicht verdampfen. Bei sehr spröden, hochschmelzenden Pechen erhitzt man das Ölbad 20–30° höher. Nach dem Erkalten schneidet man die Kuppe mit einem Messer am Glasrand glatt ab und entfernt das etwa übergeflossene Pech an der Aussenseite des Röhrchens. Das Innere des Rohres wird nach Herausnehmen des Glasstabes mit Filtrierpapier getrocknet. Man dreht nun das Rohr um, so dass der Pechstopfen nach unten steht und schüttet auf denselben genau 10 g Quecksilber. Zum Vorversuch erhitzt man nun das Wasser im Becherglas zum Sieden, worauf die Flamme entfernt und das vollständig zusammengesetzte Luftbad, dessen Thermometer auf Zimmertemperatur (20°) zeigen muss, eingehängt wird. Man beobachtet den Temperaturgrad, bei welchem das Quecksilber durch die Pechschicht fließt. Zum Hauptversuch lässt man das aus dem Wasserbade genommene Luftbad erkalten und setzt ein neues Proberöhrchen ein. Das Wasserbad muss auf eine Temperatur abgekühlt sein, die genau 10° über dem im Vorversuch ermittelten Schmelzpunkt liegt; man schiebt dann eine Asbestplatte zwischen Becherglas und Drahtnetz und hält das Bad mit einer kleinen Flamme auf dieser Temperatur konstant (zulässige Abweichung  $\frac{1}{2}$ ° C). Nach dem Einhängen des möglichst 20° warmen, mit Proberöhrchen und Thermometer beschickten Luftbades wird wiederum die Temperatur abgelesen, bei welcher das Quecksilber durch den Pechstopfen bricht. Diese ist der Erweichungspunkt. Zur Kontrolle beobachtet man die Zeit vom Moment des Einhängens bis zur Endreaktion, die bei gewöhnlichen Pechen 8–10 Minuten beträgt und bei demselben Pech stets bis auf wenige Sekunden gleich bleiben muss. Die einzelnen Resultate dürfen nur einige Zehntel Grade voneinander abweichen. Bei sehr harten, oberhalb 80° schmelzenden Pechen und ähnlichen Substanzen wendet man statt des Wasserbades ein Paraffinbad an; der Vorversuch wird bei 120, bzw. 150° ausgeführt. Der Apparat ist von C. Gerhardt-Bonn zu beziehen. F. Simion<sup>1)</sup> macht den Vorschlag, sich bei dieser Bestimmung auf eine Methode zu einigen. Er hält die Apparatur von F. Dupré<sup>2)</sup> für weniger geeignet und gibt der Methode Kraemer-Sarnow mit den Verbesserungen von M. Wendriner den Vorzug. Er findet jedoch das Füllen der Röhrchen mit Pech nach den Angaben von Wendriner umständlich und möchte die Methode nach dem

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 45, 1005 (1921). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 42, 398, 445 (1918); vergl. diese Ztschrift. 59, 360 (1920).

Vorschlag von L. Barta<sup>1)</sup> abändern, nach dem Glasringe von derselben Weite und mit 1 cm Höhe mit dem Pech gefüllt und mittels eines Gummischlauchs, um den zweckmäßig eine Drahtspirale gelegt wird, an den Röhren befestigt werden. Als Badflüssigkeit findet Simion Paraffinöl weit geeigneter als Wasser, konz. Schwefelsäure oder Glycerin. Wendriner<sup>2)</sup> dagegen hält an seiner Vorschrift zur Füllung der Röhrchen fest, da nach seinem Verfahren die Bedingung, dass zwischen Pechstopfen und Glaswand keine Hohlräume sein dürfen, leicht einzuhalten ist.

W. Dick.

## II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

**Literatur.** Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Auflage, herausgegeben von E. Berl. Erster Band. Verlag von Julius Springer, Berlin 1931. Preis geb. RM. 98.—.

Der vorliegende erste Band der nunmehr auf 5 Bände anwachsenden chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von Lunge-Berl bringt neben einer sehr sorgfältigen Neubearbeitung des Inhalts der 7. Auflage eine reiche Fülle von ganz neuem Material. Gleich im Anfang ist ein von Fr. Heinrich bearbeitetes Kapitel über die Einrichtung der Laboratorien und die Rationalisierung der Laboratoriumsarbeit eingeschaltet, das jeden Laboratoriumsleiter besonders interessieren muss. In dem Abschnitt über allgemeine Operationen ist diesmal die Probenahme erfreulicherweise besonders berücksichtigt. Es folgt dann ein neuer, von W. Böttger bearbeiteter, rund 70 Seiten umfassender Abschnitt über die qualitative Analyse anorganischer Verbindungen, dem sich eine etwa 60 Seiten umfassende Darstellung der qualitativen Analyse organischer Verbindungen von H. Staudinger und E. Frost anschliesst. Dann erst folgt das Kapitel über die Maßanalyse, in dem diesmal die Verfahren zur Messung der Wasserstoff-Ionenkonzentration die notwendige Berücksichtigung gefunden haben. Es folgen dann die schon früher vorhandenen Ausführungen über die allgemeinen Grundlagen der Elektroanalyse von W. Moldenhauer. Besonders wichtig erscheint uns weiter ein von E. Zintl und G. Rienäcker bearbeiteter Abschnitt über die elektrometrische Maßanalyse, in dem auf etwa 100 Seiten eine vortreffliche Darstellung der elektrometrischen Methoden gegeben wird. Die folgenden Kapitel sind nur etwas umgestellt. Die früher im zweiten Band enthaltenen metallographischen Verfahren sind diesmal in einer Bearbeitung von O. Bauer in den ersten Band aufgenommen. Im Anschluss an sie folgt ein neues Kapitel von F. Löwe über optische Messungen, das 120 Seiten umfasst. Hieran schliesst sich ein von H. Mark bearbeiteter Abschnitt über Untersuchungen mit Röntgenstrahlen, sowie ein Kapitel über kolloidchemische Untersuchungsmethoden von W. Bachmann und ein solches über mikrochemische Analyse von H. Lieb und A. Benedetti-Pichler.

<sup>1)</sup> Petroleum 7, 158 (1911); vergl. diese Ztschrft. 59, 333 (1920). —

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 46, 8 (1922).