

Referate

(zu No. 10; ausgegeben am 8. Juni 1891.)

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern, von H. F. Wiebe (*Zeitschr. für analyt. Chem.* 30, 1—9). Die vorliegende Abhandlung enthält eine Uebersicht über die verschiedenen Methoden, nach welchen die amtliche Prüfung chemischer Thermometer in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführt wird. Es handelt sich hier besonders um Thermometer aus Jenaer »Normalglas«, welches jetzt fast ausschliesslich zur Herstellung der besseren Instrumente dient. Von den gebräuchlichen Fehlern der Thermometer ist in letzter Zeit schon mehrfach die Rede gewesen (vergl. *diese Berichte* XXII, 3072, Ref. 652, XXIII, Ref. 685). Die Prüfung der Thermometer geschieht entweder durch Vergleichung mit einem Normalthermometer oder durch Calibrirung und Berücksichtigung der thermometrischen Constanten. Bei der letzteren Art der Prüfung, welche für Normalthermometer unentbehrlich ist, handelt es sich zunächst darum, nach einer vollständigen Calibrirung den Fundamentabstand, d. h. den Abstand des corrigirten Siedepunktes von dem fundamentalen (für 100° deprimirten) Eispunkt zu ermitteln. Die Lage des Eispunktes nach Erwärmung auf t^0 ergibt sich für Thermometer aus Jenaer Glas nach der Formel von A. Böttcher:

$$E_t = E_{100} + 0.00055 (100 - t) + 0.0000008 (100 - t)^2.$$

Daraus berechnet sich die Correction für die vom Quecksilberthermometer angegebene Temperatur t nach dem Ausdruck:

$$\text{Correction} = K_t + \frac{S - E_{100}}{100} t - E_t,$$

worin K_t den Kaliberfehler bei t , S den corrigirten Siedepunkt, E_{100} den fundamentalen und E_t den zu t gehörigen Eispunkt bedeutet.

Um wahre Temperaturen zu erhalten, sind die Reductionen auf das Luftthermometer in Rechnung zu ziehen. Sie berechnen sich nach Beobachtungen der Reichsanstalt nach der Formel:

$$\delta = -0.0000280 (100 - t) t - 0.000000299 (100 - t)^2 t,$$

worin t die Temperatur des Quecksilberthermometers und δ seine Abweichung vom Luftthermometer bedeuten. Diese Abweichung beträgt bei 300° schon etwa 2° .

Die meisten Thermometer werden durch Vergleichung geprüft. Die Vergleichungen geschehen in Wasserbädern oder Dampfbädern besonderer Construction; die letzteren sind mit Rückflusskühlern versehen, sodass man damit auch bei Anwendung von nicht homogenen Flüssigkeiten constante Siedetemperaturen erhält. Folgende Flüssigkeiten haben sich für diesen Zweck bewährt:

Substanz	Siedepunkt Grade C.	Substanz	Siedepunkt Grade C.
Chloroform	60.6	Paraldehyd	124.6
Methylalkohol . . .	64.5	Amylalkohol	129.8
Methyl-Aethylalkohol 1 : 1	69.8	Xylol	139.4
Methyl-Aethylalkohol 3 : 7	72.4	Amylacetat	140.0
Aethylalkohol . . .	78.1	Bromoform	148.9
Aethyl-Propylalkohol 16 : 3	79.8	Terpentinöl	ca. 160
Benzol	79.9	Anilin	184.3
Aethyl-Propylalkohol 7 : 4	82.2	Dimethylanilin . . .	194.0
Propylalkohol . . .	96.0	Methylbenzoat . . .	199.3
Wasser	100.0	Toluidin	199.5
Isobutylalkohol . . .	105.7	Aethylbenzoat . . .	212.3
Toluol	109.4	Chinolin	235.9
Isobutylacetat . . .	114.1	Amylbenzoat	259.5
		Glycerin	290.1
		Diphenylamin	301.9

Einige dieser Flüssigkeiten eignen sich besonders für den vorliegenden Zweck. Dieselben erlauben mit Hülfe eines besonderen Apparates zur Verminderung des Druckes jeden beliebigen Temperaturpunkt zwischen 50 und 140° zur Vergleichung von Thermometern längere Zeit zu erhalten. Bisweilen werden Prüfungen bis -78° abwärts und bis 450° aufwärts vorgenommen. Für die niedrigsten Temperaturen bedient man sich der Mischungen mit fester Kohlensäure. Diese siedet bei -78.8° . Mit 85.5 procentigem Spiritus gemischt giebt sie eine constante Temperatur von -68° , mit 73 procentigem Spiritus eine solche von -53° . Bäder für hohe Tempera-

turen gewinnt man durch Schmelzen von Salpeter. Thermometer, welche mit Stickstoff gefüllt sind, erlauben Temperaturmessungen bis 450°.

F. Mylius.

Ueber die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in den Sulfiden der Alkalimetalle und der alkalischen Erden, und die Erzeugung von krystallisiertem Zinnober, von L. L. de Koninek (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 51). Quecksilbersulfid ist leicht löslich in concentrirten Sulfiden der Alkalien oder Erdalkalien vom Typus Na_2S ; alle Ursachen, welche die Ueberführung in die Sulphydrate (NaHS u. s. w.) bewirken, heben die Löslichkeit auf; dahin gehört z. B. die Verdünnung der Sulfidlösung mit Wasser ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHO} + \text{NaHS}$) und die Hinzufügung von Schwefelwasserstoff. Auch Zusatz von Chlorammonium liefert einen Niederschlag von Quecksilbersulfid, weil das Alkalisulfid dabei in Ammoniumsulfid übergeht. Lässt man die Lösung in Natriumsulfid längere Zeit an der Luft stehen, so erhält man einen Niederschlag von krystallisiertem Zinnober. Die Löslichkeit des Quecksilbersulfids in Hydrosulfidlösungen wird durch Zusatz von Alkalihydrat andererseits befördert, weil dabei die Sulfide entstehen.

F. Mylius.

Ueber die Salpetrigsäurespannung der nitrosen Schwefelsäure, von G. Lunge (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 37—43). Für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation sind vom Verfasser unter Mitwirkung von R. Zalociecki und L. Marchlewski umfangreiche Versuche über die Zersetzungsspannung der »nitrosen« Schwefelsäure bei verschiedener Temperatur und Concentration angestellt worden, und zwar mit Säuren vom spec. Gewicht 1.60—1.72 bei verschiedenem Gehalt an salpetriger Säure und bei Temperaturen von 50—90°. Zur Vergleichung dienen diejenigen Mengen von salpetriger Säure in Grammen, welche aus einem Liter Nitrososäure durch hindurchstreichende Kohlensäure während einer Stunde hinweggeführt werden, wenn die Geschwindigkeit des Gasstromes 5 Liter auf 50 cm Nitrososäure in einer Stunde beträgt, eine Bedingung, die bei allen Versuchen eingehalten wurde. Die Absorption der salpetrigen Säure geschah durch concentrirte Schwefelsäure, und ihre Bestimmung entweder mit Hilfe des Nitrometers oder durch Titration mit Kaliumpermanganat. Die Ergebnisse der Versuchsreihen wurden in Curven dargestellt und zu umfangreichen Tabellen verarbeitet. Es ist daraus ersichtlich, dass die salpetrige Säure um so leichter entweicht, je mehr die Nitrosylschwefelsäure mit Wasser verdünnt und je höher die Temperatur ist.

F. Mylius.

Versuche zur Darstellung metallischen Chroms aus Chromhexafluorid, von W. P. Evans (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1891, 18—20). Auf das Fluorid liess man 1. Natrium bei 900—1000°

einwirken. Die Hauptproducte der Reaction waren Chromoxyd, Natriumchromfluorid, Natriumfluorid, graue schlammige Massen und etwas metallisches Chrom. 2. Bei der Einwirkung von Zink im hessischen Tiegel wurde eine Legirung von Zink mit Chrom erhalten, deren Chromgehalt zwischen 0.67 und 1.81 pCt. schwankte. Daneben hatte sich krystallisches Chromoxyd gebildet. 3. Die Einwirkung von Kohle und Kieselsäure auf Chromhexafluorid im erhitzten Porzellanrohr ergab neben hexagonalen Krystallen von Chromoxyd graue Massen von der Zusammensetzung:

Chrom	8.39 pCt.
Chromoxyd	31.69 »
Kieselsäure	48.53 »
Kohle	11.39 »
	100.00 pCt.

Das erhaltene Chrommetall war immer stark siliciumhaltig. Zur Darstellung des Chroms im Grossen empfiehlt sich die Methode nicht wegen der bei der Reaction auftretenden grossen Gasmengen. F. Mylius.

Studien über die Erden der Cerium- und Yttrium-Gruppe II, von A. Bettendorff (*Lieb. Ann.* 263, 164—174). Die Erden der vom Verfasser bearbeiteten Orthite (vergl. diese Ber. XXIII, Ref. 226) hatten nach Entfernung der Yttererden, des Ceroydes und der Lanthanerde das Aequivalentgewicht $RO = 113.2 - 114$ und enthielten Didym, Samarium, Gadolinium und Terbium. Durch systematische partielle Zersetzung der Nitrats derselben (vergl. loc. cit.) wird das Didym, dessen Nitrat am beständigsten ist, entfernt und werden gelbe bis rothgelbe didymfreie Oxyde ($RO = 118 - 119.5$) gewonnen. Versetzt man die salpetersaure Lösung dieser Oxyde mit gesättigter Kaliumsulfatlösung, so beginnt nach Stunden, manchmal erst nach Tagen, die Abscheidung eines gelblichen Krystallpulvers, welches vorwiegend aus Kaliumsamariumsulfat besteht. Die aus letzterem durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen mit Oxalsäure, Glühen und Auswaschen des Kaliumcarbonates erhaltene, fast weisse Samarerde ($RO = 116.49$) ergab durch partielle Fällung ihres Nitrates mit verdünntem Ammoniak reine, völlig weisse Samarerde, aus welcher sich das Atomgewicht des Samarium zu 100.06 (oder $R^{III} = 150.09$) ableiten liess. Verfasser beschreibt und erläutert durch beigefügte Zeichnungen die Absorptionsspectren der Samariumnitratlösung und einer Krystallplatte von Samariumsulfat das Spectrum der glühenden Samarerde und das Funkenspectrum von Samariumchlorür. Die reine Samarerde zeigt im Gegensatz zu Crookes' Angaben keine elektrische Luminescenz (Phosphorescenz); dagegen luminescirt die reine Lanthanerde mit smaragdgrünem Lichte, welches ein sehr schönes, discontinuirliches Spectrum (siehe Zeichnung im Original) liefert.

Gabriel.

Ueber das Atomgewicht des Sauerstoffes, von E. H. Keiser (*Americ. Chem. J.* 13, 253—256). Bestritten wird eine Behauptung von W. A. Noyes (*diese Berichte* XXIV, 238), welcher auf einen angeblichen Fehler in Keiser's Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffs hingedeutet hat.

Schertel.

Ueber die Anwendung des Mangansulfides als Farbe, von Ph. de Clermont und H. Guiot (*Bull. soc. chim.* [3] 5, 480—482). Grünes Mangansulfid wird durch mässiges Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gegen Luft und Licht beständig und hat Verwendung beim Tapetendruck gefunden.

Schertel.

Organische Chemie.

Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums, von J. A. Le Bel (*Compt. rend.* 112, 724—726). Verfasser hat unter Benutzung von Pilzvegetationen das *i*-Butylpropyläthylmethylumchlorid in optisch activer Form erhalten: die beiden Präparate drehten etwa -30° und -25° , und das daraus abgeleitete specifische Drehvermögen war grösser als -7° und -8° . Das active Salz wurde in Form des Gold- und Platinsalzes analysirt und zeigte grössere Beständigkeit, als sie bei den isomeren Trimethyl-*i*-butyliumsalzen (*diese Berichte* XXIII, Ref. 147) beobachtet worden ist, da es sich im neutralen Zustande bei einer gewissen Wärme ohne Veränderung trocknen liess. Auch in ein actives Acetat lässt es sich durch essigsäures Silber überführen. Dagegen geht die Activität völlig beim Quecksilber- und beim Platinsalz und fast völlig beim Goldsalz verloren, wenn man die genannten Salze mit Schwefelwasserstoff behandelt; diese Wandlung erklärt sich aus der Wirkung der freigewordenen Salzsäure, welche directen Versuchen zufolge die Drehkraft verändert. Letzterenfalls tritt eine ziemlich beträchtliche Rechtsdrehung auf, welche vielleicht durch ein zweites actives Isomeres verursacht ist. Der geometrischen Theorie zufolge sind mindestens 4 solche Isomeren möglich. — Die Ammoniumsälze mit zwei gleichen Radicalen ($R'R''R_2'''NCl$) sind theoretisch in activen und inactiven Formen möglich, scheinen jedoch nach den Beobachtungen, welche Verfasser an Aethylpropyldimethylum-, Aethyl-