

Die Reinigung des Körpers geschieht durch fractionirte Destillation.

Das Dimethylbenzylidenheptadien ist eine beinahe farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 277—278° unter 724 mm Druck.

Genf, Universitätslaboratorium.

322. Alfred Stock und Carl Nielsen: Ein einfaches und empfindliches Thermometer für tiefe Temperaturen.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

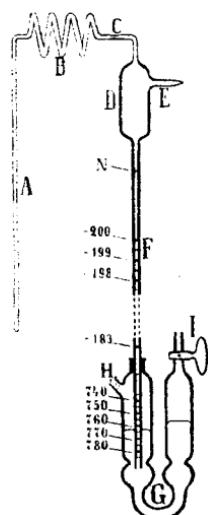
(Eingegangen am 30. Mai 1906; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Das im Folgenden beschriebene Thermometer gestattet, Temperaturen von —183° bis —200° schnell und genau zu messen; es eignet sich also für das Temperaturgebiet, welches beim Arbeiten mit flüssiger Luft in Betracht kommt.

Das Princip des Instrumentes besteht darin, dass die Tension bestimmt wird, welche eine kleine Menge flüssiger Sauerstoff bei der zu messenden Temperatur besitzt.

Das Thermometergefäß wird durch den unteren zugeschmolzenen Theil des 65 cm langen, aussen 3 mm weiten, dünnwandigen Glasrohres A (siehe die Figur) gebildet.

Hier condensirt sich der Sauerstoff, dessen Druck gemessen wird. Das Rohr A steht durch die Glasfeder B, die ihm Beweglichkeit verleiht, mit dem Sauerstoffbehälter D von etwa 25 ccm Inhalt in Verbindung. Bei C ist das Glasrohr capillar verengt; dadurch wird die Stosswirkung des beim Erwärmen des Instrumentes in A plötzlich aufsiedenden Sauerstoffes auf das Quecksilber im Manometerrohr abgeschwächt. An D befindet sich das seitliche Rohr E, welches bei der Herrichtung des Apparates zum Einfüllen des Sauerstoffes dient und dann abgeschmolzen wird. Nach unten setzt sich D in das 85 cm lange, 3 mm im Lichten weite Manometerrohr F fort, welches in das Quecksilber des U-förmigen Rohres G eintaucht. Die Gestalt des Rohres G ist aus der Zeichnung ersichtlich; seine lichte Weite beträgt 20 mm. Die Oeffnung H ist durch etwas Watte verschlossen; der freie Schenkel endet in dem



Hahn *I*. Das Manometerrohr *F* trägt eine eingeätzte Theilung, die unmittelbar die Ablesung der Temperatur gestattet.

Die Tension des flüssigen Sauerstoffes bei verschiedenen Temperaturen ist dank den Arbeiten von *Estreicher*¹⁾, *Olszewski*²⁾, *Baly* und *Travers*³⁾, *Senter* und *Jaquerod*⁴⁾ mit ziemlicher Sicherheit bekannt. Die von den genannten Autoren gegebenen Zahlen zeigen nur für die niedrigeren Temperaturen etwas grössere Abweichungen. Nach ihren Angaben construirten wir graphisch eine mittlere Tensionscurve, welcher die weiter unten in der Tabelle wiedergegebenen Werthe entnommen sind.

Will man das Instrument benutzen, um aus den Drucken auf die Temperatur des Sauerstoffes in *A* zu schliessen, so sind noch zwei Punkte zu berücksichtigen. Einmal die Capillardepression, welche das Quecksilber in dem engen Rohr *F* erfährt — sie beträgt bei 3 mm lichter Weite 2 mm —, und dann der Einfluss des wechselnden Barometerstandes. Dieser ist mit Hülfe des **U**-Rohres *G* leicht auszuschalten. Verbindet man den Hahn *I* mit einem Gummischlauch, so lässt sich durch Blasen oder Saugen und nachheriges Schliessen von *I* die Höhe des Quecksilbers im linken Schenkel von *G* beliebig ändern. Durch ein Chlorcalciumrohr ist dabei zu verhindern, dass Feuchtigkeit in den Raum unter dem Hahn *I* gelangt. Das untere Ende von *F* ist auf eine Strecke von 5 cm in Millimeter getheilt; die Centimeter tragen die Zahlen 780 (unten) bis 740⁵⁾. Vor jeder Ablesung ist das Quecksilber im linken Schenkel von *G* in der geschilderten Weise derartig einzustellen, dass der Meniskus auf der dem Barometerstand entsprechenden Stelle der Millimetertheilung steht.

Wie die übrige Theilung des Manometerrohres zu erfolgen hat, ist nun leicht einzusehen. 758 mm⁶⁾ über dem Theilungspunkt 760 (758 = 760 mm — 2 mm Capillardepression) befindet sich der Nullpunkt *N*. Auf ihn müsste sich das Quecksilber einstellen, wenn die Tension in *D* Null würde. Die Theilstriche für die einzelnen Temperaturgrade werden gefunden, indem man von *N* aus nach unten hin die Werthe der entsprechenden Tension abträgt. Die Entfernung vom Nullpunkte *N* beträgt für

¹⁾ Phil. Mag. [5] 40, 454 [1895].

²⁾ Wied. Ann. 59, 184 [1896].

³⁾ Phil. Mag. [5] 49, 517 [1900].

⁴⁾ Phil. Trans. 200, A, 159 [1902].

⁵⁾ Diese Theilung entspricht den Verhältnissen Berlins mit einem normalen Barometerstand von 758 mm; für anderen mittleren Barometerstand ist sie natürlich zu ändern.

— 200°	75 mm,	— 191°	282 mm,
— 199°	89 " ,	— 190°	319 " ,
— 198°	105 " ,	— 189°	358 " ,
— 197°	123 " ,	— 188°	402 " ,
— 196°	142 " ,	— 187°	449 " ,
— 195°	164 " ,	— 186°	503 " ,
— 194°	189 " ,	— 185°	560 " ,
— 193°	218 " ,	— 184°	621 " ,
— 192°	249 " ,	— 183°	687 " .

Den so erhaltenen Theilstrichen wird die entsprechende Temperaturzahl beigeschrieben. Die Zehntelgrade bekommt man mit einer für die meisten Zwecke genügenden Genauigkeit, indem man den Raum zwischen zwei ganzen Graden in zehn gleiche Theile theilt. Für feinere Bestimmungen sind sie durch graphische Interpolation leicht zu ermitteln.

Nachdem *F* mit der Theilung versehen ist, wird es in der oberen Oeffnung von *G* festgekittet. Die Füllung mit Sauerstoff geschieht, indem *E* unter Zwischenschaltung eines T-Stückes mit einem Kaliumpermanganat enthaltenden Rohr und einer Luftpumpe verbunden wird. Eine Quecksilberluftpumpe ist vorzuziehen; es genügt aber auch eine Wasserstrahlpumpe, nur muss dann ein Quecksilberventil zwischengeschaltet werden, damit ein Zurücksteigen von Luft aus der Pumpe vermieden wird. Die Verbindungen sind luftdicht mit Siegellack oder dergl. herzustellen. Man evaciirt möglichst vollständig, füllt den Apparat durch Erwärmen des Permanganates mit Sauerstoff, lässt einige Zeit stehen, evaciirt von neuem, füllt wieder mit Sauerstoff und wiederholt das mehrere Male. Schliesslich wird *E* bei geringem Unterdruck abgeschmolzen.

Die Einstellung des Instrumentes erfolgt wegen der kleinen Wärme-capacität des Thermometerkörpers *A* ausserordentlich schnell; Temperaturdifferenzen von $1/100^{\circ}$ können noch mit aller Sicherheit beobachtet werden. Mehrere im selben Bade befindliche Thermometer zeigen vollständig gleichen Gang.

Um die Richtigkeit der Ablesungen zu prüfen, bestimmten wir den Siedepunkt des Stickstoffes mit dem neuen Thermometer. Wir fanden den Werth -195.35° bei einem Barometerstand von 763 mm; aus Baly's Tabelle¹⁾ ergiebt er sich zu -195.56° .

Es sei darauf hingewiesen, dass man durch Abänderungen die Verwendbarkeit von Thermometern, die dem beschriebenen prinzipiell gleichen, sehr erweitern kann. Statt Sauerstoff lassen sich für andere Temperaturgebiete andere Gase zur Füllung benutzen. Giebt man dem

¹⁾ Phil. Mag. 49, 517 [1900].

Manometer die Form der gebräuchlichen langen U-Rohre, so kann die Gasfüllung unter etwas höherem Druck erfolgen und dann das Instrument auch bei Temperaturen benutzt werden, welche den Siedepunkt des Füllgases bei Atmosphärendruck übersteigen. Wegen der grossen Empfindlichkeit eignen sich derartige Apparate wahrscheinlich gut für Molekulargewichtsbestimmungen, bei welchen niedrig siedende verflüssigte Gase als Lösungsmittel dienen.

323. Hartwig Franzen: Ueber die Verwendung des Natriumhydrosulfits in der Gasanalyse.

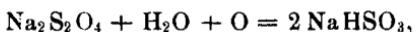
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 1. Juni 1906.)

Für die Absorption des Sauerstoffs in der Gasanalyse kommen hauptsächlich folgende Reagentien in Betracht: alkalische Pyrogallolösung, Kupferoxydulammouia, Phosphor und Chromchlorür. In den ausgewählten Methoden der analytischen Chemie von Classen ist unter anderen Reagentien auch das Natriumhydrosulfat als Absorptionsmittel für Sauerstoff erwähnt, jedoch ohne Literaturangabe. Da das Natriumhydrosulfat nun in letzter Zeit ausserordentlich leicht zugänglich geworden ist, habe ich seine Verwendbarkeit in der Gasanalyse einer näheren Prüfung unterzogen und gefunden, dass es sich für diesen Zweck ganz vorzüglich eignet.

Die Lösung wurde in der Weise hergestellt, dass 50 g Natriumhydrosulfat in 250 ccm Wasser aufgelöst und 40 ccm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd gelöst in 700 ccm Wasser) hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde in eine Hempel'sche Pipette für feste Substanzen, die mit Eisendrahtnetzröllchen beschickt war, gefüllt. Bei dieser Anordnung bleibt soviel Lösung in den Maschen des Drahtnetzes haften, dass bei nicht zu grosser Sauerstoffconcentration ein fünf Minuten langes, ruhiges Stehenlassen genügt, um eine vollständige Absorption zu erzielen.

Natriumhydrosulfat absorbiert Sauerstoff nach der Gleichung



indem aus 1 Mol. Natriumhydrosulfat 2 Mol. saures Natriumsulfat entstehen. Berechnet nach dieser Gleichung, vermag 1 g Natriumhydrosulfat ca. 64 ccm Sauerstoff zu absorbieren. 1 ccm der obigen Lösung absorbiert dann ca. 10.7 ccm Sauerstoff. Der Wirkungswert nach Hempel würde dann ca. $2\frac{1}{2}$ sein.