

in denen das Niederschmelzen der Segerkegel und ähnliche Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt wurden, hielten, falls die darin erreichten Hitzegrade die Schmelztemperatur des Kegels 30 nicht überschritten, bis 10 Einzelversuche aus; dabei wurden täglich nur 1–3 Versuche ausgeführt, so daß die Röhren den denkbar ungünstigsten Verhältnissen in bezug auf Ausdehnung und Kontraktion ausgesetzt wurden.

Beim Arbeiten bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Kegels 30 werden die Röhren stärker angegriffen und mußten manchmal schon nach zwei Versuchen ausgewechselt werden.

Die hier beschriebenen Röhren sind geräumig genug, um gleichzeitig 12–15 Segerkegel (in der 25 mm hohen Ausführungsform) aufzunehmen, und sind derartig eingerichtet, daß Auswechseln, Hinein- und Hinausschieben der Versuchsobjekte während des Arbeitens möglich ist. Man kann also mehrere Versuchsreihen nacheinander ausführen, ohne den Ofen ganz kalt werden lassen zu müssen, wodurch viel Zeit und Strom gespart und die Röhren geschont werden.

So weit es gängig ist, empfiehlt es sich, Röhren, die von innen glasiert und infolgedessen gasdicht sind, zu verwenden. Beim Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen kann man notgedrungen nur unglasierte Röhren nehmen. Da diese nicht gasdicht sind, so entsteht in den Röhren eine stark reduzierende Atmosphäre, welche sich sowohl durch Erniedrigung des Schmelzpunktes des Platins wie durch die Beeinflussung der Porzellanfarben offenkundig macht. Diese reduzierende Wirkung läßt sich dadurch abschwächen, daß man ein fast kapillares Rohr aus Marquardt'scher Masse in die Erhitzungsröhre einschiebt und von Zeit zu Zeit etwas Luft aus einem Gasometer durchströmen läßt.

Für die Bestimmung der Schmelzbarkeit der Tone, sowie für die meisten anderen keramischen Versuche dürfte die reduzierende Atmosphäre, die sich in nicht glasierten Röhren bildet, von wenig Belang sein, und bei Versuchen mit Porzellanfarben kommen meistens nur Temperaturen unterhalb Segerkegel 10 in Betracht, bei denen noch glasierte Röhren anwendbar sind.

Da bei den hier geschilderten Versuchen die Bildung von etwas Kohlenoxyd nicht zu vermeiden ist, so empfiehlt sich, die Öfen in nicht zu niedrigen Räumen, welche mit leicht zu öffnenden Fenstern versehen sind, aufzustellen. So konnte der Verf. in Gemeinschaft mit mehreren anderen Personen in einem mit keinerlei anderen Ventilationsvorrichtungen versehenen Zimmer mit diesen Öfen dauernd arbeiten, ohne daß irgend welche Gesundheitsschäden für die betreffenden oder die Nachbarschaft sich herausgestellt hätten.

Die mit den hier geschilderten Öfen erreichbare Temperatur entspricht dem Schmelzpunkte des Segerkegels 37. Zur Erzielung noch höherer Temperaturen konnte diese Anordnung nicht mehr verwendet werden, da es an geeigneten feuerfesten Röhren bis jetzt fehlte. Es mußte zu einer Tiegelanordnung zurückgegriffen werden, wobei jedoch die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre

auf die erhitzten Gegenstände noch stärker zur Geltung kommt.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß, falls man noch feuerfesten und dichteren Röhren, z. B. Röhren aus geschmolzener Magnesia, im Handel erhalten könnte, man dadurch die Leistungsfähigkeit des Ofens nicht nur um 200 bis 300° erhöhen, sondern auch die Entstehung der reduzierenden Atmosphäre vermeiden würde. Aus diesem Grunde wäre daher nur zu begrüßen, wenn die Firma Heraeus, die ja hierzu die berufenste ist, in der Lage wäre, Röhren aus geschmolzener Magnesia in Verkehr zu bringen. Auch bei manchen anderen Versuchen, bei welchen die Anwendung von Röhren aus geschmolzenem Quarz infolge der relativ leichten Verdampfung von Kieselsäure gewisse Bedenken verursacht, dürfte geschmolzene Magnesia gute Dienste erweisen.

Die Apparate und Methoden zur Messung hoher Temperaturen.

Von J. BRONN, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. d. 13./2. 1905.)

Die Wahl eines Meßinstruments für hohe Temperaturen ist trotz der großen Mannigfaltigkeit der jetzt gebräuchlichen Apparate nicht sehr schwierig, da jede der Meßmethoden gewisse ihr allein eigene Vorzüge aufweist. Es hängt also wesentlich von der Art des Betriebes oder der Untersuchung, bei denen die hohe Temperatur gemessen werden soll, ab, welche der pyrometrischen Methoden für den gegebenen Fall am besten zur Verwendung kommt.

Großer Beliebtheit erfreuen sich die Thermoelemente nach Le Chatelier, wie sie von Heraeus, Siemens & Halske und mehreren anderen Firmen geliefert werden. Einer der wesentlichsten Vorteile des Thermoelements besteht darin, daß man dank ihm die Temperaturverhältnisse auch in ganz unzugänglichen Teilen des Ofens verfolgen kann. Die Ablesungen können in beliebiger Entfernung vom Ofenraum vorgenommen werden; auch kann der Apparat zum Selbstregistrieren eingerichtet werden, wodurch allerdings sein Preis nicht unerheblich erhöht wird. Trotz seiner außerordentlichen Feinheit läßt sich das Meßinstrument wohl dem Heizer anvertrauen, und der Verf. hat Fälle beobachtet, wo die Heizer unter Zuhilfenahme des Le Chatelierschen Thermoelements in größeren Öfen ganze Tages-schichten lang Temperaturen selbst von 1300 und 1400° mit Schwankungen von kaum 15° einzuhalten vermochten. Für Temperaturen über 1500° dürfen jedoch diese Instrumente als betriebssicher kaum gelten. Bei den hohen Temperaturen sind die Metalle der Platingruppe ziemlich empfindlich gegen reduzierende Einflüsse, und die Schutzröhren sind durchaus nicht als gasdicht zu betrachten. Nur dort, wo man nur vereinzelte Bestimmungen auszuführen hat, und wo die Apparate öfters geeicht werden können, sind diese Bedenken von geringem Belang.

Als einen gewissermaßen Übergang von rein elektrothermischen zu optischen Pyrometern kann

man das Pyrometer von F é r y betrachten; F é r y führt sein Thermoelement nicht direkt in den Ofen hinein, sondern läßt aus einem Schauloch die strahlende Hitze des Ofens auf das Thermoelement einwirken. Aus eigener Erfahrung kennt der Verf. den F é r y'schen Apparat nicht. Wie ihm von uninteressierter Seite mitgeteilt wurde, soll man in Sèvres recht günstige Resultate damit erzielt haben. Wo jedoch keine zwingenden Gründe gegen die Zulässigkeit der L e C h a t e l i e r'schen Methode sprechen, wird man wohl ausnahmslos, falls man überhaupt die Thermoelemente anzuwenden die Absicht hat, den Apparaten nach L e C h a t e l i e r den Vorzug geben.

Zur Messung hoher Temperaturen auf rein optischem Wege dürften jetzt wohl nur vier Instrumente in Betracht kommen, ein älteres mehrfach verbessertes Pyrometerrohr von M e s u r é und N o u e l (gebaut von D u c r e t e t - P a r i s) und die Apparate von W a n n e r, sowie von H o l b o r n und K u r l b a u m und von H e m p e l⁴⁾

Die „Lunette pyrométrique“ von M e s u r é und N o u e l besteht aus einem ca. 15 cm langen Fernrohr, in dem die Strahlen des visierten glühenden Körpers durch ein System von Prismen zerlegt werden. Die Temperatur wird abgelesen nach dem Drehungswinkel, den man einer der Prismen geben muß, um eine ganz bestimmte Nuance (sattes Gelb) sichtbar zu machen. Für viele technische Zwecke, namentlich wo es auf eine große Präzision nicht ankommt, und 20–30° Temperaturdifferenz zulässig sind, leistet dieses überaus handliche und verhältnismäßig billige Instrument gute Dienste; es kann besonders für Studienreisen empfohlen werden. Meine langjährigen Erfahrungen mit diesem Pyrometerrohr gehen dahin, daß bei oxydierender Atmosphäre die Beobachtungen viel schärfer und präziser ausfallen, als im anderen Falle. Größere Verbreitung fand dies Instrument in Nordfrankreich und Belgien.

Wenn als Hauptmangel dieses Instruments die Unsicherheit der Auffindung der richtigen gelben Nuance bezeichnet werden muß, so ist diese Fehlerquelle durch W a n n e r sehr glücklich vermieden worden. In dem Pyrometer von W a n n e r werden die vom Schauloch des Ofens kommenden Lichtstrahlen durch Prismen zerlegt und durch Drehung der letzteren auf die Helligkeit einer konstanten Lichtquelle (einer Glühlampe von 6 Volt) gebracht. Aus eigener Anschauung kennt der Verf. dies Instrument nicht. Wie aus einer sehr lesenswerten Broschüre von Dr. R. H a s e - H a n n o v e r hervorgeht, fand das W a n n e r'sche Pyrometer in wissenschaftlichen so auch technischen Kreisen viel Anerkennung und neuerdings auch in England warme Fürsprache.⁵⁾

Einer der großen Vorzüge der optischen Pyrometer besteht darin, daß sie im Gegensatz zu den Thermoelementen L e C h a t e l i e r's, welche nur die Temperatur derjenigen Stelle, an der sie gerade angebracht sind, anzeigen, zur Bestimmung der

Temperatur jeder beliebigen Stelle des glühenden Ofenraumes, soweit sie nur sichtbar ist, geeignet sind. Dieser Vorzug gelangt um so mehr zur Geltung, je handlicher der Apparat ist; die leichte Transportfähigkeit solcher Apparate ist daher von wesentlicher Bedeutung. Diese dem W a n n e rpyrometer zukommende Eigenschaft entgeht im hohen Grade dem optischen Pyrometer von H o l b o r n und K u r l b a u m, und dies ist wohl einer der Gründe, warum deren Apparat bis jetzt nur wenig Verbreitung fand.

In dem Instrumente von H o l b o r n und K u r l b a u m wird durch ein Fernrohr die Helligkeit der Ofenglut mit der Helligkeit eines regulierbaren Glühlämpchens verglichen. Die Helligkeit der Glühlampe wird durch einen Vorschaltwiderstand in der Weise eingestellt, daß der Glühfaden genau die Helligkeit der Ofenglut aufweist. Selbst ganz ungeübte Beobachter erzielen durch diese Meßmethode außerordentlich gut übereinstimmende Resultate, und die Schärfe der Angaben läßt so gut wie nichts zu wünschen übrig.

Trotz der sehr eleganten und zweckmäßigen Ausstattung, die die Firma Siemens & Halske dem Apparate zu geben wußte, ist derselbe für den Gebrauch im Betrieb wenig geeignet, im Laboratorium dagegen leistet er vorzügliche Dienste.

Da die Temperatur des Fadens in den Vergleichsglühlampen sowohl bei W a n n e r wie auch bei H o l b o r n und K u r l b a u m 1850–1900° nicht überschreiten darf, so werden diese Apparate falls höhere Temperaturen beobachtet werden sollen, mit einer Verdunkelungsvorrichtung versehen. Hierdurch wird freilich eine Fehlerquelle eingeführt, sie dürfte jedoch dank der mit steigender Temperatur sich vergrößernden Empfindlichkeit⁶⁾ der pyrometrischen Methoden zum großen Teil wieder beseitigt werden.

Im Frühjahr 1903 hat der Verf. eine große Anzahl von Temperaturbestimmungen mit diesem Apparat auszuführen gehabt. Als Versuchsobjekte wurden meistens Segerkegel von der niedrigen und mittleren Reihe bis Kegel 24 verwendet. Je nach der Versuchsanordnung wurden die Kegel in Tiegeln, Muffeln oder Röhren, welche von außen mittels der körnigen Widerstandsmasse elektrisch erhitzt wurden, zum Schmelzen gebracht. Bei diesen Versuchen konnte man sich in gleicher Weise wie über die Schärfe der Zeigerausschläge an dem H o l b o r n - K u r l b a u m'schen Apparat, so auch über die gute Übereinstimmung zwischen den so gefundenen und den von dem „Tonindustrie-Laboratorium“ angegebenen Schmelzpunkten der Segerkegel überzeugen. Oft stimmten Befund und Angabe gänzlich überein, bei manchen Kegeln

⁶⁾ Über den Zusammenhang zwischen Temperatur und Lichtstrahlung vergl. den sehr übersichtlichen Vortrag von Prof. W. W e d d i n g (gehalten am 19. Oktober 1904 in der Elektrotechnischen Gesellschaft zu Köln), in dem es u. a. heißt:

„Aus dem Vergleich jener Kurve ergibt sich weiter, daß die Lichtentwicklung von der fünften Potenz der absoluten Temperatur abhängig ist. Mithin genügt bei einer an sich hohen Temperatur eine verhältnismäßig geringe Temperaturerhöhung, um wesentlich mehr Licht zu erzeugen.“

⁴⁾ Vgl. diese Z. 14, 237.

⁵⁾ Vergl. T h o m a s G r a y. High-Temperature Measurements. J. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 1192.

betrug die Differenz 5°, und nur in vereinzelter Fällen stieg dieselbe bis auf 10°.

Freilich darf man bei den Segerkegeln keine allzugroße Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen suchen; eine sehr kurze Zeit dauernde, wenn auch recht erhebliche Temperatursteigerung kann leicht an den Segerkegeln keine Spuren hinterlassen. Die große Bedeutung der Kegel liegt vielmehr in ihrer gewissermaßen nivellierenden Temperaturangaben, bei denen sowohl die Temperatur, wie die Zeitfaktoren zum Ausdruck kommen, und aus welchen man sich ein Bild über die Temperatur, welche der zu brennende Gegenstand angenommen hat, machen kann. Gerade dies ist zur Beurteilung eines Brennprozesses ausschlaggebend, und durch den Umstand, daß die Schnelligkeit der Wärmeaufnahme, die ja mit der spezifischen Wärme im engen Zusammenhange steht, beim Versuchskegel und dem Brenngute fast stets die gleiche ist, gewinnen die Segerkegel noch mehr an Zuverlässigkeit.

Daß bei unsachgemäßer Anwendung die Segerkegel wie jede andere Meßmethode zu falschen Schlüssen führen können, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Von Beispielen aus der Praxis über solcher Fehler sollen hier einige Erwähnung finden: Der Kegel muß frei stehen und nicht, wie es gar zu oft geschieht, an eine Wandung oder einen Stein angelehnt sein; ein starker Zug oder eine Stichflamme in der Nähe der Segerkegel beeinflussen natürlich ihr Verhalten. In Öfen, wo viel Alkalidämpfe usw. entwickelt werden, wie z. B. in Glasöfen mit offenen Häfen, kann der Schmelzpunkt der Segerkegel stark heruntergedrückt werden. In manchen Betrieben werden die Segerkegel an die senkrechte Wandung angeklebt, so daß sie in wagerechter Lage sich befinden. Für die Kontrolle des Betriebes mag diese Anordnung, wenn sie stets in ganz gleicher Weise ausgeführt wird, zweckdienlich sein; nur darf man sich nicht wundern, wenn in solchem Falle die wagerecht schwebenden Kegel unter dem Einfluß der Schwerkraft sich bei etwas niedrigerer Temperatur umbiegen beginnen.

Bei Vermeidung solcher so zu sagen elementarer Fehler ermöglicht die Anwendung der Segerkegel, allerlei Brennprozesse mit großer Sicherheit zu leiten. Dies ist wohl auch der Grund, warum die Kegel aus dem engen Rahmen der Versuchsanstalt der Königl. Porzellanmanufaktur heraus, wo sie erfunden wurden und auch jetzt noch hergestellt werden, eine so große Verbreitung in den keramischen und verwandten Betrieben aller Kulturstaaten gefunden⁷⁾ haben.

⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit sei hier noch auf die Versuche von Dunn über das Verhalten der Segerkegel in einem mit Sauerstoffgebläse gespeisten Fletcherofen verwiesen. (Dunn, The Fusion of refractory Materials. J. Soc. Chem. Ind. 23, 1132, 1904.)

Auch Lavezard benutzte bei seiner vor kurzem abgeschlossenen und demnächst zur Veröffentlichung gelangenden Untersuchung über die Feuerbeständigkeit zahlreicher Tonarten Frankreichs die Segerkegel, deren Umbiegungstemperaturen Lavezard mittels eines Thermoelementes von Le Chatelier zuvor bestimmt hatte.

Zur Bestimmung des Acetons nach der Jodoformmethode.

Von GUSTAV KEPPELER, Darmstadt.

(Eingeg. d. 21.2. 1905.)

Im Heft 6 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift veröffentlichen die Herren Vau bel und Scheuer eine Mitteilung, in der sie darauf hinweisen, die Messingersche Methode der Acetonbestimmung enthielte eine bislang unaufgeklärte Fehlerquelle. Sie suchen diese Fehlerquelle in dem eigentümlichen Verhalten von alkalischen Jodlösungen gegenüber Thiosulfat und führen zunächst ausführlich das Referat einer Arbeit von Förster und Gyr: „Über die Einwirkung von Jod auf Alkalien“ an. Sie teilen auch 2 Titrationsversuche mit, die zeigen, daß, wenn man alkalische Jodlösungen mit Thiosulfat titriert, ein geringerer Thiosulfatverbrauch stattfindet, als der angewandten Jodmenge entspricht. Von einer Erklärung dieser Tatsache sehen die Herren Vau bel und Scheuer ab. Diese hat jedoch bereits vor einer langen Reihe von Jahren Topf¹⁾ in seinen „Jodometrischen Studien“ gegeben. Er weist nach, daß der Minderverbrauch von Thiosulfat in alkalischen Jodlösungen auf der Oxydation des Thiosulfats zu Schwefelsäure beruht. Trotzdem die Versuche von Topf durchaus eingehend und exakt sind, mag eine wiederholte und noch weiter vertiefte Behandlung des Themas interessante und wichtige Aufschlüsse bringen. Aber für die jodometrische Bestimmung des Acetons wird aus diesen Arbeiten kaum ein Nutzen entspringen, weil dort die Versuchsbedingungen ganz andere sind.

Wohl wird natürlich die Überführung des Acetons in Jodoform in alkalischer Lösung besorgt. Aber dann wird das überschüssige Jod durch Ansäuern wieder ausgeschieden. Daß aber aus einer Lösung von Jod in Alkali (nitritfrei!) durch Ansäuern genau die Menge Jod erhalten wird, die man hineingebracht hat, wird von niemand ernsthaft bestritten werden. Wenn aber das Jod einmal in der sauren Lösung ausgeschieden ist, dann ist auch seine Titration mit Thiosulfat genau. Diese allgemein anerkannten Tatsachen finden auch in den vollkommen befriedigenden Resultaten der Messingerschen Methode der Acetonbestimmung ihren Ausdruck, falls sie richtig ausgeführt wird.

Collischonn²⁾ hat gezeigt, unter welchen Bedingungen man verlässliche Resultate mit der genannten Methode erhält. Das beim Einfließen von Jod in das Alkali entstehende Hypojodit wandelt sich mit erheblicher Geschwindigkeit in Jodat um, das für die Jodoformbildung wertlos ist. Man befolgt darum die Regel, das Jod unter stetigem Bewegen des acetonhaltigen Alkalis einfließen zu lassen, damit das gebildete Hypojodit stets sofort Aceton vorfindet. Man trägt außerdem der kaum zu vermeidenden Jodatbildung dadurch Rechnung, daß man stets einen gewissen Jodüberschuß (von mindestens $\frac{1}{6}$ des Nötigen) zugibt. Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist,

¹⁾ Z. anal. Chem. 1887, 163 ff.

²⁾ Z. anal. Chem. 1890, 562.