

Das Einsaugen von Luft in die Flamme macht die Vorrichtung auch verwendbar, um bequem flüchtige Stoffe ohne Zerstäubung in dieselbe überzuführen, z. B. den Borsäureester aus Mischungen von Borsäure, Alkohol und Schwefelsäure, sowie Dämpfe von chlorhaltigen organischen Stoffen, wie Chloroform, zu nachheriger Halogenprüfung der Flamme mit Kupfer.

Herrn Dr. Otto Liesche danke ich für seine eifrige, wertvolle Mitwirkung.

**Ein neues
Quarzglas-Widerstandsthermometer
für Temperaturmessungen
bis 900 Grad in Verbindung mit
Fernanzeiger, Registrierung
und Signalisierung der
Firma W. C. Heraeus in Hanau a. M.**

Von Dr. E. HAAGN¹⁾.

(Eingeg. d. 25./2. 1907.)

Wenn auch die Herstellung der Quecksilberthermometer in neuerer Zeit auf einen hohen Grad der Vollkommenheit gebracht ist, so sind doch der Temperaturmessung mittels Quecksilberthermometer naturgemäß gewisse Grenzen gesetzt, die nicht überschritten werden können. Einerseits sind die Temperaturgrenzen beschränkt durch die Eigenschaften des Glases und des Quecksilbers. Andererseits ist die Form dieser Thermometer und die Art der Ablesung unbequem, besonders für die Technik, bei der die Messung der Temperatur sehr großer Räume oft in Frage kommt. Es ist deshalb begreiflich, daß bei dem großen Interesse, das Technik und Wissenschaft an einer exakten Temperaturmessung haben, zahllose Vorschläge gemacht wurden, welche so ziemlich alle Eigenschaften, die Funktion der Temperatur sind, für diesen Zweck verwerten.

Besondere Beachtung verdienen darunter die elektrischen Methoden, da mit diesen eine Fernmessung leicht möglich ist, und die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Temperatur und elektrischen Konstanten in neuerer Zeit von verschiedener Seite sehr exakt verfolgt wurden. Die elektrischen Methoden zur Messung der Temperatur beruhen auf zwei verschiedenen Prinzipien. 1. kann die Temperatur aus der Widerstandsänderung eines metallischen Leiters und 2. aus der thermoelektrischen Kraft zweier verschiedener Leiter bestimmt werden.

Auf dem Kontinente hat die zweite Methode durch das von meiner Firma in den Handel gebrachte Le Chateliersche Pyrometer eine weite Verbreitung gefunden, insbesondere dank den genauen Untersuchungen der Phys.-techn. Reichsanstalt.

Die erste Methode ist insbesondere durch die Untersuchungen Callendars in England ver-

breitet, während sie in Deutschland nur wenig angewendet wird, trotzdem auch hier technische Fortschritte zu verzeichnen sind. Wenn auch die von Le Chatelier angegebene Form des Thermoelements sehr gute Resultate gibt, so ist die Temperaturbestimmung durch Widerstandsmessung in manchen Fällen derjenigen durch Thermoelemente doch überlegen. Abgesehen von dem hohen Preise des Le Chatelierschen Elementes ist die Messung der tieferen Temperaturen mit der oft gewünschten Genauigkeit nicht möglich, da die Thermokräfte relativ schwach sind. Die für diesen Fall vorgeschlagenen Thermoelemente aus Kupfer- resp. Silberkonstantan kommen wegen ihrer Oxydierbarkeit nur für niedere Temperaturgrade in Betracht. White vom Carnegie-Institut in Washington hat außerdem nachgewiesen, daß mehrmonatiges Liegen in gut ventilierten Laboratoriumsräumen sowie mehrstündiges Erhitzen auf 100° die thermoelektrischen Werte schon ziemlich erheblich verändern.

Das elektrische Widerstandsthermometer gründet sich darauf, daß der Widerstand metallischer Leiter mit der Temperatur wächst und zwar bei den reinen Metallen pro Grad Celsius um ungefähr 0,4%. Bei der großen Exaktheit der elektrischen Meßmethoden ist daher auch große Empfindlichkeit leicht zu erreichen. Am besten eignet sich Platin als Widerstandsmaterial, da es so rein hergestellt werden kann, daß der Temperaturkoeffizient unveränderlich ist und auch keine Veränderung durch Oxydation erleidet.

Das Prinzip des Widerstandsthermometers wurde zuerst von William Siemens angegeben, welcher es für Tiefseemessungen anwandte. Später wurde es dann insbesondere zur Messung höherer Temperaturen vorgeschlagen. Von deutschen Konstruktionen seien diejenigen von Siemens & Halske, sowie die Apparate von Hartmann & Braun besonders erwähnt. In England war es besonders Callendar, der sich eingehend mit diesen Apparaten beschäftigte. Die von der „Cambridge Scientific Instrument Co. Ltd.“ in den Handel gebrachten Apparate, die auf diesen Arbeiten basieren, haben größere Verbreitung gefunden. Die erwähnten Apparate bestehen aus dem Thermometer und einer Wheatstoneschen Brücke. Der Platindraht ist für niedrige Temperaturen auf ein Glimmerkreuz, für hohe Temperaturen auf einen Porzellanzyylinder gewickelt. Die bei jeder Messung erforderliche Einstellung der Brücke hat die Firma Hartmann & Braun in neuerer Zeit durch ein direkt zeigendes Instrument vermieden. Das zu dieser neuesten Konstruktion gehörige Thermometer ist flach gebaut und für Temperaturen bis 400° bestimmt. Der größte Nachteil der bekannten Thermometerkonstruktionen dieser Art liegt nun darin, daß zwischen dem Platindraht und der äußeren Umhüllung eine Luftschicht liegt, welche nur einen langsamen Temperaturausgleich zwischen Widerstandsdraht und Umgebung gestattet. Bei höheren Temperaturen erleidet überdies der Platindraht Dehnungen, welche den Widerstand des Drahtes dauernd verändern können.

Die Bedingungen, die an ein allgemein brauch-

¹⁾ Vortrag, gehalten im Frankfurter Bezirksverein deutscher Chemiker am 16. Februar 1907.

bares Widerstandsthermometer zu stellen sind, mögen kurz zusammengefaßt werden.

1. Der Draht muß in Berührung mit der Außenwand sein, um allen Temperaturschwankungen rasch folgen zu können.

2. Der Draht muß vor jeder Dehnung und Zerrung geschützt sein.

3. Der Draht muß vor der Einwirkung von Gasen geschützt sein.

4. Es müssen Thermometer von stets gleichem Widerstand und Temperaturkoeffizienten herstellbar sein, sonst müßte die Meßvorrichtung für jedes Thermometer besonders geeicht werden.

Diesen Bedingungen entspricht das neue Quarzglas-thermometer der Firma Heraeus in vollkommener Weise. Der Draht wird unter Erhitzung in einem elektrischen Ofen auf eine ca. 2 mm starke Capillare aus Quarzglas auf der Leitspindal-Drehbank aufgewickelt. Der Platindraht haftet sehr fest auf dem Quarzglas. Diese Capillare wird in eine gut passende Quarzglasröhre gesteckt. Es wird nun die Röhre evakuiert und der über der Capillare befindliche Teil im Knallgasgebläse erhitzt, so daß das Quarzglas erweicht. Das äußere Rohr legt sich dann vollkommen dicht auf dem Draht auf, so daß dieser mit dem Körper innig verschmolzen ist und daher jede Temperaturschwankung des Körpers sofort folgt. Auch eine Dehnung oder Zerrung des

Drahtes ist auf diese Weise ausgeschlossen, ebenso wie die Möglichkeit der Einwirkung schädlicher Gase.

Konstanter Temperaturkoeffizient und gleicher Widerstand sind durch Verwendung reinsten Platindrahtes und durch einen besonderen Kunstgriff zu erzielen. Die Abgleichung der Drähte auf mechanischem Wege würde wegen der geringen Länge des Drahtes selbst dann Schwierigkeiten machen, wenn man sich mit einer Übereinstimmung von einigen Graden begnügen würde. Eine Übereinstimmung bis auf $0,1^\circ$ wird erzielt durch elektrolytisches Abbeizen des fertig gewickelten Drahtes genau auf den gewünschten Widerstand.

Die Länge der Zuleitung spielt keine Rolle, solange ihr Widerstand gegenüber demjenigen des Thermometers gering ist. Für sehr genaue wissenschaftliche Messungen können vier Zuleitungen verwendet werden, zwei als Stromzuführung, zwei für die Spannungsmessung. Hierdurch wird der Einfluß der Zuleitung vollkommen eliminiert.

Das Quarzglaswiderstandsthermometer erhält durch die angegebene Herstellungsweise eine sehr handliche Form, die derjenigen des Quecksilberthermometers ähnlich ist. Ein Vorteil gegenüber

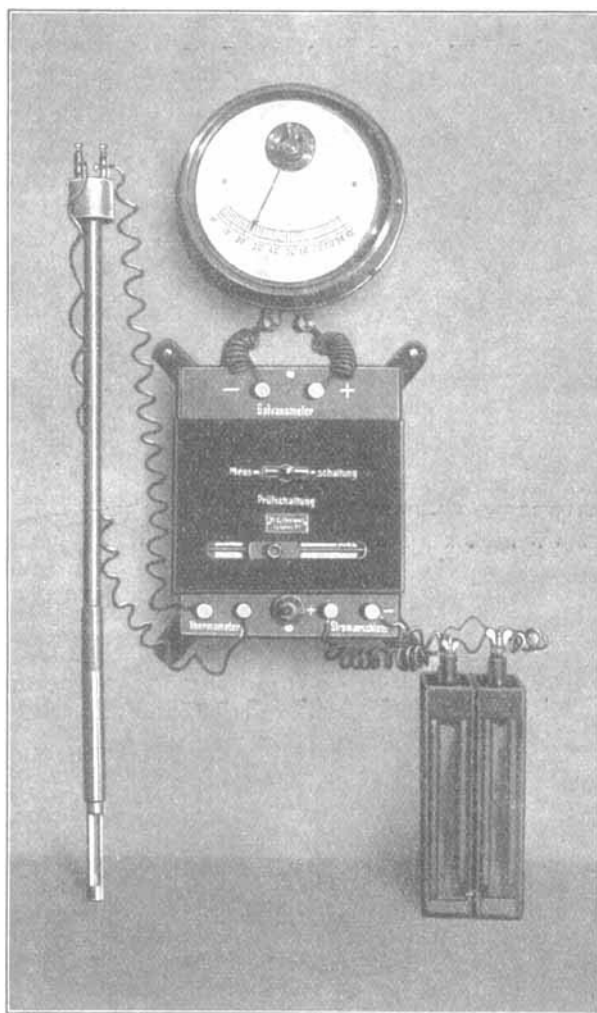
dem letzteren liegt darin, daß der aus dem Ofen ragende Teil des Thermometers keinen Einfluß auf die Temperaturangabe ausübt. Ferner ist eine thermische Nachwirkung nicht vorhanden. Auch spricht das Thermometer weit rascher an als Quecksilberthermometer.

Die normale Größe der Thermometer ist ein 6 cm langer Dorn von 3—4 mm äußerem Durchmesser. Der Widerstand wird auf 25 Ohm bei 0° abgeglichen. Die Länge des Schaftes ist beliebig. Natürlich können auch andere Dimensionen ohne weiteres hergestellt werden. So wurde für die physikalisch-technische Reichsanstalt für sehr genaue calorimetrische Zwecke ein Widerstandsthermometer von 25 cm Dornlänge hergestellt, um das Temperaturmittel über die ganze Länge des Calorimeters zu messen.

Die Widerstandsänderung verläuft

nahezu linear und beträgt beiläufig 0,1 Ohm pro Grad.

Die angegebene Form der Widerstandsthermometer läßt sich durch eine einfache Eisenmontierung zur Herstellung beliebig langer und nicht zu teurer Thermometer für den technischen Gebrauch benutzen. Die Form derselben ist aus obenstehender Abbildung (Fig. 1) ersichtlich. In der Technik, wo in den meisten Fällen nicht die Messung rasch verlaufender Temperaturschwankungen in Betracht kommt, ist es zweckmäßig, das Thermometer in ein Metallrohr, das fest eingebaut ist, zu stecken, um es vor mechanischen Verletzungen sowie vor



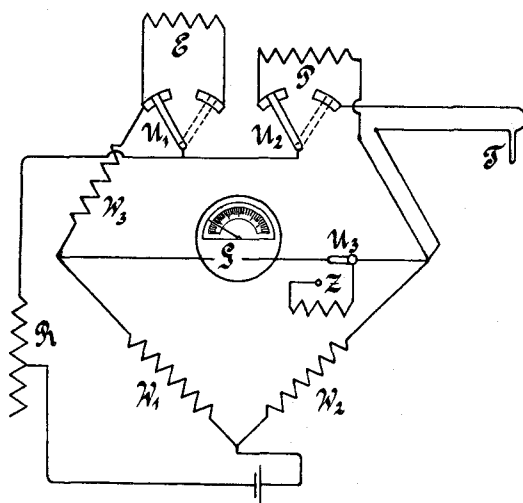
Figur 1.

Verschmutzung zu schützen. An Stelle von Eisen können gegebenenfalls auch andere Metalle für die Montierung verwandt werden.

Ein wesentlicher Vorteil des Widerstandsthermometers gegenüber dem Thermoelement liegt darin, daß es die Temperatur und nicht wie das Thermoelement eine Temperaturdifferenz mißt. Bei dem Thermoelement muß immer die Temperatur der kalten Lötstelle berücksichtigt werden, was bei den stark wechselnden Temperaturen, die in der Nähe von großen Apparaten herrschen, nur auf umständlichem Wege zu erreichen ist.

Ohne weiteres ist das Quarzglaswiderstandsthermometer für Temperaturen von -100° bis $+700^{\circ}$ brauchbar. Aber auch bei 900° und darüber erleidet es, wie Versuche ergeben haben, keine Veränderung, so daß es bei geeigneter Montierung auch für höhere Temperaturen brauchbar sein wird.

Um ein technisches Instrument zu erhalten, war aber auch ein bequemes, nicht zu teures Meßinstrument zu konstruieren, welches allen Anfor-

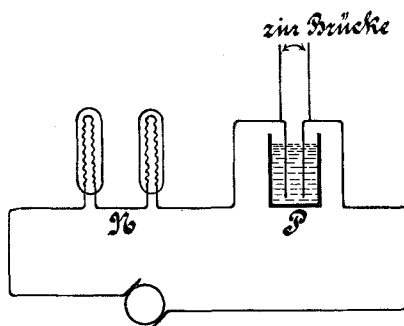


Figur 2.

derungen gerecht wird. Neben der Forderung eines die Temperatur direkt anzeigenden Instrumentes einer auf größere Entfernung sichtbaren Skala des Zeigerinstrumentes soll das Instrument leicht für alle Temperaturbereiche eingestellt werden, um für jeden Fall die zweckmäßigste Empfindlichkeit wählen zu können. Der Anzeigeapparat baut sich auf dem Prinzip der Wheatstone'schen Brücke auf. Es wird aber nicht die Brücke auf Null eingestellt, sondern der Strom gemessen, welcher durch den Galvanometerzweig fließt. Legt man an die Brücke konstante Spannung, so ist der Ausschlag des Galvanometers ein Maß der Widerstandsänderung. Wie aus obenstehender schematischer Zeichnung (Fig. 2) ersichtlich, kann durch Zuschalten eines Widerstandes in dem einen Zweig der Nullpunkt beliebig verlegt, durch Veränderung des Widerstandes im Galvanometerzweig die Empfindlichkeit, d. h. also der Meßbereich beliebig variiert werden.

Um konstante Spannung zu erzielen, ist in die Zuleitung zur Brücke ein variabler Widerstand eingebaut. An Stelle des Thermometers kann ein Vergleichswiderstand eingeschaltet werden, der

dem Widerstand des Thermometers bei einer bestimmten Temperatur entspricht. Durch Veränderung des Vorschaltwiderstandes läßt sich konstante Spannung an der Brücke leicht erreichen. Eine solche Regulierung ist aber nur selten erforderlich. Werden Trockenelemente oder andere galvanische Elemente benutzt, so genügt eine Einstellung für eine ganze Reihe von Messungen. Bei dauerndere Anzeige wird bei Verwendung von Akkumulatoren eine neue Einstellung der Brücke erst nach vielen Stunden erforderlich, da der durch die Brücke fließende Strom meist kleiner wie 0,1 Amp. ist. Ist Lichtleitungsgleichstrom vorhanden, so kann mit Hilfe des Kompensators (Fig. 3), der niedergespannten Strom von konstanter Spannung erzeugt, das Thermometer angeschlossen werden. Eine Regulierung ist dann überhaupt nicht nötig. Der Vergleichswiderstand dient dann lediglich zur Kontrolle. Der Kompensator besteht aus Polarisationszellen, die hinter Eisenwiderstände geschaltet sind, wie sie bei den Nernstlampen Verwendung finden. Der Strom für die Meßeinrichtung wird nun an den Zellen abgenommen. Die Eisenwiderstände nehmen alle größeren Spannungs-



Figur 3.

schwankungen auf, während die kleinen schnelleren Schwankungen von den Polarisationszellen ausgeglichen werden. Mit Hilfe der beschriebenen Anordnung ist es möglich, bei beliebigem Nullpunkt den Bereich der Skala von -100° bis $+800^{\circ}$ zu verändern. Auch kann die Brücke für zwei Meßbereiche eingerichtet werden. Dies dürfte von Wichtigkeit sein, wenn man entweder zwei verschiedene Prozesse messen oder den Temperaturvorgang innerhalb gewisser Grenzen genauer verfolgen will. So lassen sich ohne erhebliche Mehrkosten Brücken herstellen, die zwischen 0° und 100° und 300° und 400° oder zwischen 0° und 700° und 500° — 700° anzeigen.

Der wesentliche Vorzug dieser Konstruktion liegt neben der einfachen Handhabung in der Möglichkeit, allen Anforderungen, welche die Technik stellt, durch entsprechende Wahl der Widerstände bei sonst gleichen Apparaten entsprechen zu können. Es bedarf keiner Änderung an der Konstruktion des Instrumentes. Dadurch ist für alle Fälle prompte Lieferung gesichert, sowie auch ev. die Möglichkeit der Umänderung eines Apparates auf einen anderen Meßbereich gegeben. Durch Verwendung empfindlicher Instrumente, wie z. B. der Millivoltmeter, die für die Thermoelemente Verwendung finden, läßt sich die Empfindlichkeit

noch erheblich steigern. Mit derselben Brücken-anordnung entspricht ein Teilstrich $0,05^\circ$, so daß $0,01^\circ$ leicht geschätzt werden können. Es eignet sich daher die geschilderte Brücken-anordnung auch für meteorologische, medizinische, physiologische und andere wissenschaftliche Zwecke. Das einfache Instrument zeigt Fig. 1.

Das Instrument wird auch in Transportkasten tragbar mit kleinerem Galvanometer ausgeführt, ebenso können die Galvanometer in säure- und wasserdichte Gehäuse eingebaut werden. Mit Hilfe einer einfachen Stöpsleinrichtung lassen sich beliebig viele Thermometer an ein Instrument anschließen.

An Stelle des Zeigergalvanometers kann ein registrierendes Galvanometer eingeschaltet werden, welches die Temperatur fortlaufend aufzeichnet. Auch dieses Instrument kann durch entsprechende Wahl der Brücken für zwei oder beliebig viele Meßbereiche Verwendung finden.

Die oben beschriebenen Galvanometer sind kräftig genug, um direkt mit einer Kontaktvorrichtung versehen zu werden, welche eine Anzeige von Minimal- oder Maximaltemperaturen gestattet, während dies bei den Pyrometern und den Hartmann & Braunschen Thermometern nur in Verbindung mit den sehr teuren registrierenden Instrumenten möglich ist. Um den Kontakt zu schonen, wird mit der Einschaltung des Klingelkreises der Kontaktstrom unterbrochen. Es muß daher der Signalstrom von Hand unterbrochen werden. Es kann aber ein Zeitschalter eingeschaltet werden, welcher diesen Stromkreis nach fünf Minuten wieder schließt, so daß dann die Glocke wieder ertönt, wenn das Temperaturmaximum resp. -minimum noch nicht beseitigt ist.

Das beschriebene Thermometer dürfte sich nicht bloß für wissenschaftliche Zwecke, sondern auch für viele technische Zwecke eignen, bei welchen Fernanzeige, Registrierung oder Signalisierung zur Erhöhung und Sicherung der Kontrolle gewünscht wird. Für das Temperaturgebiet von 500 bis 800° ist es überhaupt der einzig zuverlässige Meßapparat und füllt so eine merkbare Lücke in diesen Meßinstrumenten aus.

Zusammenfassung der Studienresultate über das Knappsche Borultramarin.

Von J. HOFFMANN.

(Eingeg. d. 22./1. 1907.)

Man kann, wie aus meinen früheren Mitteilungen über das Knappsche Borultramarin zu ersehen ist¹⁾, aus bestimmten Gewichtsmengen Borax und Borsäure mittels gewisser Sulfide bzw. elemen-

¹⁾ Diese Z. **19**, 1089 (1906). In der Abhandlung: Studien über das Knappsche Borultramarin (Z. f. a. Ch. **19**, 1094) ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben: In Fußnote 13 lies statt: d. tesserales, monokline und rhomb. Kristallsystem ausgeschlossen, d. tesserales, monokline und triklin Kristallsystem ausgeschlossen.

tares Schwefel, sowie aus Borsäure und Alkalisulfiden, ferner aus höheren Boraten mit Hilfe von H_2S -Gas oder CS_2 blaugefärbte Borultramarine gewinnen.

Nach den Analysen zu schließen, ist das Borultramarin stets ein höheres Borat als das Diborat. Übereinstimmend mit diesem Analysenresultate gelingt die Synthese des blauen Borultramarins aus gelbgefärbten sulfidischen Borax- und Diboratschmelzen mit Hilfe von anorganischen Säuren wie HCl , SiO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , P_2O_5 usw.; auch Alaun bewirkt analog den angeführten Säuren einen Natriumentzug in diesen Schmelzen und wandelt sie in ein höheres Borat um. Der Grund, daß man mit Hilfe eines geeigneten Borates und Alkalithiosulfates oder -sulfites ebenfalls Ultramarine gewinnen kann, liegt darin, daß sie bei den zur Ultramingewinnung erforderlichen Temperatur in Sulfid und Sulfat zerfallen, von denen das erstere zur Färbung Anlaß gibt.

Das Resultat, daß bei der Synthese des Borultramarins Kaliumverbindungen die Natriumverbindungen vertreten können, ist insofern bemerkenswert, als Ritter und andere Autoren die Meinung vertraten, daß ein Kaliumgehalt der Beschickung für die Ultramarinbildung schädlich sei. Die Kaliumtonerdeultramarine wurden bekanntlich erst durch Rücksubstitution des von Unger und Philipp entdeckten Silberultramarins gewonnen.

Die Erdalkaliborultramarine sind wegen ihrer schweren Schmelzbarkeit niemals ausgesprochen blaugefärbt; sie ähneln in dieser Beziehung den in den Fabriken von Fleurien hergestellten grauen oder weißlich gefärbten Barium- und Calciumultramارين.

Guimet studierte die bei der Aluminiumultramaringewinnung entstandenen farbigen Produkte und fand, daß sich der in der Rotglut abgeschiedene Schwefel mit dem in der Beschickung befindlichen Natriumsulfid zu Polysulfid verbinde, wobei zunächst nur vergängliche, undefinierbare Farben entstünden, die erst bei Temperaturerhöhung in ein ausgesprochenes Braun umschlugen, wobei der Polysulfidschwefel abbrenne²⁾. — Diese beschriebene Phase hat Ähnlichkeit mit dem dunkelbraunen Produkte, das auf Zusatz der ersten Borsäuremengen zu einer sulfidischen Boraxmasse entsteht, welches bei Temperaturen unter 700° analog unter Abbrennen eines Teiles des Polysulfidschwefels, der in der Masse nachweisbar ist, in grünes Ultramarin übergeht. Bei Temperatursteigerung wandelt sich das grüne Borultramarin mehr oder minder rasch in blaues um.

Werden wasserhaltige Materialien zur Synthese des Borultramarins verwendet, so wird der Vorgang der Ultramarinbildung verzögert, auch können sich in manchen Fällen bei längerer Glühdauer lichtere Nuancen bilden, die unter Umständen ins Violette hinüberspielen. Während bei Aluminiumultramارين ein geringer Wassergehalt der Farbe günstig zu sein scheint, sind wasserfreie Materialien bei Borultramارين unbedingt vorzuziehen.

Fügt man zu einer entwässerten Boraxschmelze eine bestimmte Menge Borsulfid, so erhält man

²⁾ Chem. Ind. 1878, 91.