

Die Methoden der Temperaturbestimmung, ihre Ausführung und Bedeutung für die Gewinnung genauer Resultate bei chemischen Arbeiten.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. KARL SCHEEL, Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg in den Fachgruppen für chemisches Apparatenwesen.)

(Eingeg. 21./8. 1919.)

Quecksilberthermometer werden bei chemischen und physikochemischen Arbeiten in mannigfachen Formen gebraucht. Wir finden dort Einschluß- und Stabthermometer, solche mit enger und weiter Teilung, in ganze, in halbe, in fünftel, in zehntel, in hundertstel Grad; ferner solche mit größerem oder kleinerem Skalenumfang. Für die Messung kleiner Temperaturdifferenzen gebraucht der Physikochemiker die sogenannten Beckmannschen Thermometer, das sind Instrumente mit nur wenigen Graden in weiter Teilung, die mit einer Vorrichtung versehen sind, Teile des Quecksilberfadens in eine oberhalb der Teilung befindliche Erweiterung abzuwerfen; man kann so den tiefsten vorkommenden Temperaturgrad auf den Anfang der Teilung verlegen und von diesem aus jede höhere Temperatur messen, solange sie nur in dem Bereich der Teilung bleibt.

Quecksilberthermometer dürften eigentlich höchstens bis 360°, dem Siedepunkt des Quecksilbers, brauchbar sein. Man hat aber gelernt, diese Grenze dadurch erheblich zu überschreiten, daß man das Thermometer oberhalb des Fadens mit einem komprimierten Gase füllt. Wie das Wasser, das in der Dampfmaschine unter 8 bis 12 Atmosphären Druck steht, noch bei 150—180° flüssig bleibt, bleibt auch das Quecksilber in den mit Druck bis 50 Atmosphären gefüllten Thermometern flüssig, und das Instrument zeigt noch bei 400, 500, ja 600 und 700° die Temperatur in derselben Weise wie die Zimmertemperatur an. Der Verwendbarkeit des Thermometers in hohen Temperaturen wird eine Grenze erst durch das Erweichen des Glases gesetzt, das bei dem neuen Jenaer „Supremax“-Glas erst bei etwa 660°, bei Quarzglas noch höher, eintritt.

In tiefen Temperaturen, unter —39°, ist das Quecksilber fest und darum als Füllflüssigkeit für Thermometer nicht verwendbar. Man benutzt statt dessen meist einen der verschiedenen Alkohole, dem man zur Erleichterung der Ablesung irgendein Färbemittel zusetzt. Auch Toluol wird für die Zwecke der Thermometrie angewendet. Will man unter den Siedepunkt der Kohlensäure (—78°) hinabsteigen, wie es bei wissenschaftlichen Untersuchungen nötig wird, so benutzt man statt des Toluols oder der Alkohole, die fest oder doch unbequem zähflüssig werden, Pentan als thermometrische Flüssigkeit. Pentan ist, wenn auch selbst schon etwas zähflüssig, mit einiger Vorsicht doch bis zur Temperatur der flüssigen Luft (—191°) noch gut verwendbar.

In tiefer Temperatur ist vielfach ein von Stock und Nielsen angegebenes Thermometer mit Vorteil verwendbar. Das Prinzip dieses Thermometers besteht darin, daß der Sättigungsdruck flüchtigen Sauerstoffs, der sich in der Nähe seines normalen Siedepunkts um mehr als 60 mm/Grad ändert, an einem Quecksilbermanometer beobachtet wird. Die Skala desselben ist in Grade eingeteilt (—183 bis —200°), die der wahren Temperatur entsprechen, wenn der Quecksilbermeniscus im offenen Schenkel des Manometers durch eine einfache Vorrichtung jedesmal auf eine dem wechselnden Barometerstande entsprechende Höhe eingestellt wird. — Statt mit Sauerstoff kann man das Stocksche Thermometer mit anderen Gasen oder Flüssigkeiten füllen, die einen höheren Dampfdruck haben als Sauerstoff; man erhält dann andere Meßbereiche. — Auf dem Prinzip wie das Stocksche Thermometer beruhen vielfach die in Heizanlagen verwendeten mechanisch übertragenden Fernthermometer; das Thermometergefäß, der Tauchkörper, ist dort mit einer niedrig siedenden Flüssigkeit, das Verbindungsrohr zum Manometerthermometer mit Glycerin oder Quecksilber als Übertragungsflüssigkeit gefüllt.

In neuester Zeit hat die elektrische Thermometrie ganz bedeutende Fortschritte gemacht. Man unterscheidet zwei Arten elektrischer Thermometer, das Thermoelement und das Widerstandsthermometer, von denen das erstere für den Chemiker die größere Bedeutung hat. Werden zwei Drähte von verschiedenem Material mit ihren beiden Enden aneinander gelötet, so daß sie von einem Metall zum anderen und wieder zum ersten zurück eine geschlossene Schleife bilden, so fließt durch die Schleife ohne weiteres Zutun ein elektrischer Strom, sobald und solange sich die beiden Löt-

stellen auf verschiedener Temperatur befinden. Der Strom verdankt sein Entstehen einer durch die Temperaturdifferenz der Lötstellen in der Schleife hervorgerufenen elektromotorischen Kraft (Thermokraft), die bei den zu Messungen benutzten Drahtkombinationen mit wachsender Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen ansteigt. Man mißt die Thermokraft und damit die Temperaturdifferenz beider Lötstellen an einem in den Stromkreis eingeschalteten Spannungsmesser. Wird die eine Lötstelle dauernd auf Zimmertemperatur gehalten, so teilt man zweckmäßigerweise den Spannungsmesser nicht nach Temperaturdifferenzen, sondern so, daß man unmittelbar die Temperatur der anderen Lötstelle ablesen kann.

Thermoelemente lassen sich aus den verschiedensten Drahtpaaren zusammensetzen. Eine wichtige Rolle spielt dabei eine Konstantan genannte Legierung von Kupfer und Nickel, die mit Eisen oder Silber oder Kupfer kombiniert wird. Solche Elemente sind von —200 bis +600°, wohl auch noch vorübergehend etwas höher brauchbar. In hohen Temperaturen verwendet man Platin mit einer 10%igen Platin-Rhodiumlegierung. Die Länge der Drähte, der Schenkel des Elements, ist gleichgültig und kann den jeweiligen Verhältnissen angepaßt werden. Auch die Dicke der Drähte ist beliebig, doch wählt man die Drähte meist möglichst dünn (0,6 mm und weniger), um Fehler in der Temperaturmessung infolge Wärmeableitung zu vermeiden; andererseits wird man Elemente aus unedlen Metallen um so stärker wählen, je länger und bei je höherer Temperatur man sie zu benutzen gedenkt. Belieb ist es, in gewissen Fällen das Element aus einem Rohr und einem isoliert durch dieses gezogenen Draht eines anderen Metalles zu bilden. Rohr und Draht werden an einem Ende zur Lötstelle verschweißt. Als Genauigkeit kann man mit Thermoelementen in den niedrigeren Temperaturen wohl 1°, mit den Platin-Platinrhodiumelementen bei 1000° etwa 5° leicht erreichen.

Das Widerstandsthermometer beruht auf der Erscheinung, daß der elektrische Widerstand eines Metalldrahtes mit der Temperatur wächst; bei den meisten Metallen beträgt die Widerstandszunahme für 1° etwa 1/1000 des Widerstandes von 0°, so daß ein Draht bei 250° etwa den doppelten Widerstand besitzt wie bei 0°. Kennt man umgekehrt das Verhältnis des Widerstandes eines Drahtes zu seinem Widerstand bei 0°, so kann man hieraus leicht die Temperatur des Drahtes errechnen. — Auf die Methoden der Widerstandsmessungen kann hier nicht eingegangen werden; es genügt anzugeben, daß es auch möglich ist, die Widerstandsänderung an Zeigerinstrumenten sichtbar zu machen, die der Einfachheit halber schon nach Temperaturen geteilt werden.

Der Draht des Widerstandsthermometers, dessen Durchmesser etwa 0,1 mm beträgt, hat einen Widerstand von 10—100 Ohm. Es könnte dazu jedes reine Metall verwendet werden, doch wird dafür aus hier nicht näher zu erörternden Gründen reiner Platindraht bevorzugt, der auf eine isolierende Unterlage, ein Glimmer- oder Porzellankreuz aufgewickelt und durch ein übergeschobenes Umhüllungsrohr gegen Flammengase und gegen mechanische Zerstörung geschützt wird. Die Firma W. C. Heraeus in Hanau stellt Widerstandsthermometer in folgender Weise her. Auf ein etwa 6 cm langes und 4 mm dickes Stäbchen aus Quarzglas wird ein Draht aus reinem Platin in Spiralwindungen aufgewickelt. Dann wird das Stäbchen in ein dünnwandiges Quarzglasröhrchen eingeschoben und endlich dieses auf das Stäbchen aufgeschmolzen, so daß der Widerstandsdraht in das Quarzglas eingebettet nahe der Oberfläche zu liegen kommt. Solche Thermometer nehmen die Temperatur der Umgebung sehr schnell an und vertragen dank der bekannten Eigenschaften des Quarzglases scharfe Temperaturwechsel. In der beschriebenen Form ist das Quarzglaswiderstandsthermometer für die Praxis bis 900° brauchbar.

Allen bisher besprochenen Thermometern ist eigentümlich, daß der wirksame Teil der Vorrichtung — die Thermometerkugel, die Lötstelle, der Widerstandsdraht — sich auf der zu messenden Temperatur befindet. Hierdurch ist letzten Endes der Verwendungsbereich der Instrumente begrenzt, die Erweichung des Glases, das vorzeitige Schmelzen der Thermoelementenschenkel und des Widerstandsdrahtes machen alle diese Vorrichtungen ungeeignet, die von der Technik z. B. im Lichtbogen, in Brennöfen u. a. m. erreichten höchsten Temperaturen zu messen. In solchen Fällen benutzt man optische Thermometer, mit denen man noch bis etwa 700° hinabsteigen kann, und deren Verwendungsgebiet nach hohen Temperaturen hin unbegrenzt ist. Von ihnen soll jetzt kurz die Rede sein.

Ein hochtemperierter Körper sendet eine Strahlung aus, deren Helligkeit mit der Temperatur des Körpers wächst. Ist der die

Strahlung aussendende Körper ein Hohlraum mit einem nur engen Schauloch, eine Bedingung, die bei technischen Öfen nahezu erfüllt ist, so wird der Zusammenhang der Helligkeit mit der Temperatur ein sehr einfacher¹⁾, und man kann die Temperatur des Körpers leicht dadurch ermitteln, daß man einen homogenen Teil der Strahlung, gewöhnlich ein kleines Gebiet im roten Teil des Spektrums, mit einer bekannten Lichtquelle photometrisch vergleicht. Hierzu benutzt man vorzugsweise zwei Apparate.

Im Pyrometer von Holborn und Kurlbaum ist das Vergleichslicht eine kleine Glühlampe mit bügelförmigem Glühfaden, welche sich im Innern eines Fernrohrs befindet, dessen Objektiv am Orte des Glühfadens ein Bild der im Ofen befindlichen anvisierten Fläche entwirft; das Okular ist scharf auf den Faden eingestellt. Man reguliert nun die Helligkeit der Lampe durch Veränderung ihrer Stromstärke derart, daß der Bügel des Glühfadens auf der zu photometrierenden Fläche verschwindet. Die Stromstärke der Lampe ist dann ein Maß für die Temperatur der Fläche und damit des Ofens. Die Lampe muß durch Vergleichung mit einer anderen Lampe oder mit Thermoelementen geeicht werden.

Das nach Wanner benannte Strahlungs-pyrometer ist ein Spektralphotometer, dessen Okularblende auf die Wellenlänge $0,656 \mu$ der roten Wasserstofflinie eingestellt ist. Das Vergleichslicht ist eine durch eine kleine Glühlampe beleuchtete mattierte Prismenfläche, deren Helligkeit konstant erhalten wird. Beim Photometrieren der unbekannten Strahlung stellt man beide Hälften des Gesichtsfeldes durch Drehen des Okularnicols auf gleiche Helligkeit ein. Aus der Stellung des Okularnicols kann man die Temperatur der anvisierten Fläche berechnen; bequemer ist noch, einen mit dem Okularnicol verbundenen Zeiger über einer Skala gleiten zu lassen, auf der er direkt die Temperatur des Ofens anzeigt.

Neuerdings hat die Firma Paul Braun & Co. ein Pyrometer in den Handel gebracht, dessen Wirkung darauf beruht, daß die Strahlung den Widerstand eines Zweiges einer Wheatstone'schen Drahtbrücke verändert. Die Größe der Veränderung wird an einem Zeigergalvanometer sichtbar gemacht, das wiederum unmittelbar Temperaturen abzulesen gestattet.

In der keramischen Technik wird seit langer Zeit die Temperatur der Brennöfen durch sogenannte Segersche Kegel geschätzt, das sind viersseitige Pyramiden aus keramischer Masse von etwa 5 cm Höhe und etwa 1 qcm Basisfläche. Man verfügt über eine vollständige Skala solcher Kegel, deren Schmelztemperaturen über das ganze Verwendungsgebiet verteilt sind, und reguliert nun die Temperatur eines Brennofens danach, daß ein Kegel einer bestimmten Nummer niederschmilzt. Für die keramische Technik sind diese Kegel darum von besonderem Wert, weil sie gleichzeitig Temperatur und Zeit zu beurteilen erlauben; denn innerhalb gewisser Grenzen kann man einen Brand von gleicher Güte sowohl durch eine höhere Temperatur von kürzerer Dauer, als auch durch eine niedrigere Temperatur von längerer Dauer erzielen. Ähnliches gilt für das Niederschmelzen eines Segerschen Kegels, der deshalb wohl für seinen eigentlichen Zweck sehr brauchbar ist, aber doch keine eigentliche Temperaturvorrichtung darstellt.

Man wird häufig bemerken, daß zwei Thermometer, selbst wenn man sie in guten Geschäften gekauft hat, verschieden zeigen. Diese Differenzen können recht erheblich sein. Ich habe kürzlich ein Einkochthermometer in Händen gehabt, das beim Siedepunkt des Wassers nur 87° zeigte; hochgradige Thermometer, wie man sie im Handel antrifft, haben z. B. zwischen 300 und 400° nicht selten Unterschiede von 10° und mehr. Zur Täuschung des Käufers sind solchen Thermometern vielfach sogenannte „wilde“ Prüfungsscheine unbekannter Herkunft beigegeben, die eine fingierte Unterschrift tragen und entgegen der Wahrheit das Thermometer als an allen Punkten fehlerfrei bezeichnen.

Sollen Thermometer nur zu rohen Temperatur schätzungen dienen, so wird man über solche Fehler noch hinwegsehen können. Die Fehler werden aber unerträglich, wenn die Instrumente zu Temperaturmessungen dienen sollen, wenn mit ihnen bei-

spielsweise Schmelz- und Siedepunkte zur Charakterisierung neuer organischer Substanzen oder zur Identifizierung schon bekannter Körper ermittelt werden sollen. Welche Unterschiede selbst bei wissenschaftlichen Untersuchungen vorkommen, erkennt man, wenn man z. B. die Schmelz- und Siedepunkte anorganischer Körper betrachtet, wie sie in den bekannten Landolt-Börnstein'schen Tafeln gleichberechtigt aufgeführt sind.

Hier einige Beispiele:

Antimontribromid, SbBr_3	Sp.	270	274,5	283	280
Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sm.	593	592	575	—
Bleioxyd, PbO	Er.	888	882	876	906
Bleidichlorid, PbCl_2	Er.	499	493	498	495 501
Kupferchlorür, CuCl	Er.	419	418	424	422
Kaliumnitrat, KNO_3	Sm.	339	342	337	336
Natriumnitrat, NaNO_3	Er.	312	308	—	—
Quecksilberjodid, HgJ_2	Sm.	253,5	257	254	250 253
	Sp.	358	349	—	—

Einen Teil der hier auftretenden Differenzen mag man auf Verunreinigungen der untersuchten Substanzen schieben, der größte Teil wird indessen wohl mangelhaften Temperaturbestimmungen zur Last zu legen sein.

Die Zahl der Fälle, in denen chemische Arbeiten genaue Temperaturmessungen erfordern, ließe sich beliebig vermehren, denn es gibt wohl kaum einen Vorgang in der Natur, der nicht durch die Temperatur merklich beeinflusst würde. Wie hohe Anforderungen stellt nicht die Ermittlung der Verbrennungswärme an die Genauigkeit der Messung kleiner Temperaturdifferenzen, und das gleiche gilt für die Bestimmung des Molekulargewichtes aus Siedepunkterhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen. Beispielsweise beträgt die Gefrierpunktserniedrigung bei der Lösung von 50 g Rohzucker in 1 l Wasser nur $0,27^\circ$. Wird die Temperaturdifferenz nur um $0,01^\circ$ falsch gemessen, so erhält man statt des zu erwartenden Wertes 342 des Molekulargewichtes den falschen Wert 329 oder 355 , was bezüglich des gelösten Körpers zu ganz falschen Schlüssen führen kann.

Zum Schutz gegen solche Fehler empfehle ich Ihnen, die Hilfe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Anspruch zu nehmen, und ich möchte die heutige Gelegenheit benutzen, um Ihnen kurz zu erläutern, nach welchen Gesichtspunkten dort die Eichung von Thermometern im weitesten Sinne, d. h. von allen Temperaturmeßvorrichtungen vorgenommen wird.

Die Temperaturskala der Reichsanstalt, welche auf theoretischer Grundlage beruht, wird praktisch durch eine große Reihe von Fixpunkten verwirklicht, welche mit großer Sorgfalt in dieser Skala festgelegt worden sind. Solche Fixpunkte sind außer dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers, die seit jeher in der Thermometrie benutzt wurden, die Schmelz- und Erstarrungspunkte von

Quecksilber	— $38,89^\circ$	Zinn	$419,4^\circ$	Kupfer	1083°
Zinn	+ $231,84^\circ$	Antimon	630°	Palladium	1557°
Cadmium	+ $320,0^\circ$	Silber	$960,5^\circ$	Platin	1764°
		Gold	1063°		

der Umwandlungspunkt von Natriumsulfat + $32,38^\circ$ und die Siedepunkte von

Sauerstoff	— $183,0^\circ$	+ $0,01258 (p - 760) - 0,0000079 (p - 760)^2$
Kohlensäure	— $78,5^\circ$	+ $0,01595 (p - 760) - 0,000011 (p - 760)^2$
Naphthalin	+ $217,96^\circ$	+ $0,058 (p - 760)$
Benzophenon	$305,9^\circ$	+ $0,063 (p - 760)$
Schwefel	$444,55^\circ$	+ $0,0908 (p - 760) - 0,000047 (p - 760)^2$

wo p den jeweiligen reduzierten Barometerstand bedeutet.

Andere Temperaturen kann man durch Interpolation zwischen diesen Fixpunkten mit geeigneten Instrumenten festlegen. Das Quecksilberthermometer ist hierfür nicht recht brauchbar. Denn markiert man z. B. auf einem Quecksilberthermometer von genau zylindrischem Kaliber aus dem Jenaer Glas 16^{III} den Eispunkt und den Wassersiedepunkt, teilt den Zwischenraum in 100 genau gleiche Teile und setzt die Teilung über 100 hinaus fort, so entspricht der Punkt 50 nicht etwa auch einer Temperatur von 50° , sondern nur einer solchen von $49,88^\circ$, der Punkt 300 der Temperatur $297,3^\circ$. Für Thermometer aus anderen Glasarten werden auch diese Abweichungen andere, und man erhält vollends unüberschbare Verhältnisse, wenn man es mit Thermometern von weniger gutem Kaliber zu tun hat. Hier könnte dann nur eine mühselige Untersuchung des Thermometers zum Ziel führen, wie man sie in der Tat früher häufig ausgeführt hat.

¹⁾ Zwischen zwei Temperaturen t_1 und t_2 und den Helligkeiten H_1 und H_2 der homogenen „schwarzen“ Strahlung von der Wellenlänge λ in μ besteht die Beziehung

$$\log \text{nat} \frac{H_2}{H_1} = \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{273 + t_1} - \frac{1}{273 + t_2} \right\},$$

wenn $c = 14300$ gesetzt wird.

Die Reichsanstalt schreibt zwischen dem Siedepunkt des Sauerstoffs und dem Siedepunkt des Schwefels das Platinwiderstandsthermometer als Interpolationsinstrument vor. Bezeichnet R den Widerstand dieses Thermometers bei der zu messenden Temperatur t , R_0 und R_{100} die Widerstände bei den beiden Fixpunkten 0 und 100°, so gilt zwischen dem Schmelzpunkt des Quecksilbers und dem Siedepunkt des Schwefels die Beziehung

$$t = 100 \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0} + \delta \left[\left(\frac{t}{100} \right)^2 - \left(\frac{t}{100} \right) \right],$$

wo δ eine Konstante des Instrumentes mit dem ungefähren Wert 1,50 bedeutet. Man findet den Wert von δ genauer, indem man eine Messung von R am Schwefelsiedepunkt 444,55° ausführt; dann sind alle Größen der Gleichung außer δ bekannt, und man kann δ leicht berechnen. Das Platinthermometer hat also den großen Vorteil, daß es ein beträchtliches Temperaturintervall von etwa 500° mit großer Genauigkeit umspannt und dabei der Bestimmung nur an drei Fixpunkten bedarf.

Zwischen dem Siedepunkt des Schwefels und dem Schmelzpunkt des Platins dient als Interpolationsinstrument das Thermoelement aus Platin und 10%igem Platinrhodium, das in der Regel an den vier Schmelzpunkten von Cadmium, Antimon, Gold und Palladium geeicht wird. Die Thermokraft des Elements läßt sich dann zwischen 300 und 1600° durch eine Gleichung dritten Grades darstellen. — Nach höheren Temperaturen wird die Temperaturskala gemäß der Gleichung in der Fußnote auf S. 348 fortgesetzt.

Auf Grund dieser Festsetzungen der Reichsanstalt würde es jedem Chemiker, der über die nötigen Einrichtungen verfügt, möglich sein, sich zunächst ein Platinwiderstandsthermometer, ein Thermoelement, eine Pyrometerlampe als Normalinstrumente und danach Gebrauchsnormale, darunter auch Quecksilberthermometer in beliebig engen Grenzen zu eichen. Indessen die Beschaffung des Eichinstrumentariums, das für die verschiedenen Temperaturintervalle verschiedene Apparate in größerer Zahl umfaßt, ist kostspielig, und seine Benutzung erfordert weitgehende Kenntnisse und Erfahrungen auf thermometrischem Gebiete, und für den Chemiker ist das Thermometer doch nur Mittel zum Zwecke für seine ganz anders gearteten Arbeiten; er wird also zufrieden sein, daß ihm die Reichsanstalt die Arbeit der Eichung seiner Thermometer gegen geringe Gebühren abnimmt.

Die in der Reichsanstalt geeichten Thermometer, welche in jeder Handlung chemischer Apparate zu haben sind, sind durch den aufgezätzten Reichsadler kenntlich gemacht. Der Reichsadler bietet eine Gewähr dafür, daß zwei Thermometer, je nachdem sie in ganze Grade oder in Bruchteile eines Grades geteilt sind, beispielsweise zwischen 0 und 100° höchstens um 0,5 bis 1°, zwischen 200 und 300° höchstens um 2 bis 4° voneinander abweichen. Aber noch mehr: die Reichsanstalt fügt solchen Thermometern Prüfungsscheine bei, welche demjenigen, der auf genaueres Arbeiten Wert legt, die Möglichkeit geben, durch Berücksichtigung der bei der Prüfung gefundenen Abweichungen der Thermometer von der Normalskala selbst mit einem nicht fehlerfreien Instrument richtige Angaben zu bekommen. Macht man sich alle diese Vorteile zunutze, so kann man mit sorgfältig gearbeiteten Quecksilberthermometern in höheren Temperaturen Meßgenauigkeiten von 0,1°, zwischen 0 und 100° von 0,005°, für Temperaturdifferenzen mit Beckmannschen Thermometern Genauigkeiten von 0,001° und weniger erhalten.

Die Erreichung dieses hohen Zieles ist freilich nur dann möglich, wenn man das mit großer Sorgfalt geprüfte Thermometer nun auch sachgemäß verwendet. Wie man das anstellt, das zu schildern, kann nicht die Aufgabe meines kurzen Vortrages sein. Ich möchte hier nur auf zwei Fehler aufmerksam machen, die häufig begangen werden. Ich sagte vorhin, daß es möglich sei, mit Beckmannschen Thermometern Temperaturdifferenzen mit einer Genauigkeit von 0,001° zu messen. Diese Genauigkeit setzt Thermometer voraus, die sauber in hundertstel Grade geteilt sind und eine Gradlänge von mehreren Zentimetern haben. Da ist nun schon mancher auf den Gedanken gekommen, den Grad nicht nur mehrere Zentimeter, sondern mehrere Dezimeter lang zu machen. Er kann dann das Thermometer noch in tausendstel Grade einteilen und mit optischen Hilfsmitteln noch Bruchteile des kleinsten Intervalls, also zehntausendstel Grade ablesen. Aber diese Ablesegenauigkeit ist nicht gleichbedeutend mit der Meßgenauigkeit. Im selben Maße, wie die Gradlänge wächst, wächst auch die Quecksilbermenge, die

zur Füllung der Kugel benötigt wird, oder es muß die Capillare enger gewählt werden, als sonst bei Thermometern üblich ist. Beides gibt zu Bedenken Anlaß. Eine große Quecksilbermenge braucht lange Zeit, um die Temperatur eines Flüssigkeitsbades anzunehmen, eine sehr enge Capillare verursacht ein sprunghaftes Steigen und Fallen der Quecksilbersäule um oft weit größere Beträge, als der gewünschten Meßgenauigkeit entspricht.

Ein zweiter, vielfach vorkommender Fehler besteht darin, daß ein Thermometer, dessen Angaben bei ganz eintauchendem Faden zutreffen, sich nur zum Teil in der zu untersuchenden Substanz befindet. Es mag berücksichtigt werden, daß je 100° herausragenden Fadens, die eine um 100° zu niedrige Temperatur gegenüber der Temperatur der Kugel haben, die Angaben um etwa 1,6° verfälschen. Das macht bei 300°, wenn man $\frac{2}{3}$ des Fadens, also 200° herausragen läßt, $1,6 \times 3 \times 2$, also rund 10° aus. Ein solcher Fehler wird von erfahrenen Experimentatoren selbstverständlich nicht begangen werden; immerhin ist es schwer, die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens genau anzugeben und so den Fehler ganz zu vermeiden. Ich möchte Sie deshalb mit einem Instrument, dem von Mahlke angegebenen Fadenthermometer, bekannt machen, das bisher wohl nur von wenigen unter Ihnen benutzt worden ist, und welches den Einfluß des herausragenden Fadens exakt in Rechnung zu stellen erlaubt. Das Fadenthermometer ist im wesentlichen nichts anderes wie ein Thermometer mit einem sehr langen dünnen Gefäß und einer sehr engen Capillare. Es wird so neben dem eigentlichen Thermometer angeordnet, daß das obere Ende seines Gefäßes mit dem Fadenende jenes Thermometers zusammenfällt. Beträgt die Gefäßlänge des Fadenthermometers n Grade des eigentlichen Thermometers, und zeigt es die Temperatur t' an, so bedeutet das, daß die oberen n Grade des Fadens die Temperatur t' an Stelle der Meßtemperatur t haben; zu den Angaben des in die Badflüssigkeit tauchenden Thermometers ist dann also der Betrag

$$1,6 \cdot \frac{t - t'}{100} \cdot \frac{n}{100}$$

zu addieren.

[A. 140.]

Untersuchung zweier französischer Minen.

(Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.)

Von Dr. EDUARD RIEHM ¹⁾.

(Eingeg. 9./3. 1916.)

Herr Prof. Dr. E. Erdmann gab mir zwei französische Minen zur Untersuchung, die er im Dezember 1915 direkt vom Kriegsschauplatz in den Argonnen erhalten hatte. Es handelt sich um eine „behelfsmäßige“ Mine und um eine Flügelmine.

Die behelfsmäßige Mine ist ein aus dünnem Eisenblech zusammengebogenes und verkittetes Rohr (Länge 13 cm, Durchmesser 7,5 cm) mit starkem Eisendraht umwunden und mit dicken Holzdeckeln verschlossen. Durch diese geht ein 25 cm langes Runderisen, an dem einen Ende mit Kopf, an dem anderen Ende mit Gewinde und Mutter, mit der die Holzdeckel fest angezogen waren. Der eine Holzdeckel war von einer engen Kupferhülse mit der Zündschnur darin durchgezogen. Um diese war im Innern ein Papiersäckchen gebunden, das den Initialzündstoff enthielt. Die Hauptfüllung bestand aus 500 g einer gelben bröckligen Masse (I), deren Analyse 89,2% Kaliumchlorat und 10,8% rötlches, weiches Paraffin ergab.

Die Flügelmine hat einen Mantel aus schmiedbarem Guß, der einen nach beiden Enden kalottenförmig ab-

¹⁾ Dr. Eduard Riehm, mein begabter und fleißiger Assistent, ist am 14. Juli 1918 vor Reims im Kampfe fürs Vaterland gefallen. Ein frühzeitiger Tod hat so den vielversprechenden jungen Chemiker seinem hingebungsvoll ausgeübten Berufe entrissen!

Die vorstehende Untersuchung hat er in meinem Laboratorium zu Beginn des Jahres 1916 ausgeführt. Die Arbeit konnte damals mit Rücksicht auf die Zensurvorschriften nicht veröffentlicht werden.

Halle a. S., im Oktober 1919.

E. Erdmann.