

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 $444,55^\circ$ 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 Plats dient als Interpolationsinstrument das Thermoclement 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 Thermoclement, 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 aufgeätzten 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 Prüfungscheine 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 $0,1^\circ$, zwischen 0 und 100° von $0,005^\circ$, für Temperaturdifferenzen mit Beckmannschen Thermometern Genauigkeiten von $0,001^\circ$ und weniger erhalten.

Die Erreichung dieses hohen Ziels 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 $0,001^\circ$ 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 $1,6^\circ$ verschärfen. 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 Fadenthalermeter, 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 Fadenthalermeter 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 Fadenthalermeters 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 [†]).

(Eingeg. 9./8. 1916.)

Herr Prof. Dr. 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 zusammengegebogenes und verkittes Rohr (Länge 13 cm, Durchmesser 7,5 cm) mit starkem Eisendraht umwunden und mit dicken Holzdeckeln verschlossen. Durch diese geht ein 25 cm langes Rundisen, 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 durchzogen. Um diese war im Innern ein Papier-säckchen gebunden, das den Initialzündstoff enthielt. Die Hauptfüllung bestand aus 500 g einer gelben bröcklichen Masse (I), deren Analyse 89,2% Kaliumchlorat und 10,8% rötliches, 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 seinen 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.

gerundeten Zylinder darstellt. (Länge 35 cm, Durchmesser 15 cm, Innenraum 4,3 l, Wandstärke 5 mm.)

Auf dem einen Ende ist ein leeres, 28,5 cm langes Eisenrohr, das zur Führung im Minenwerfer dient, autogen angeschweißt, und vier Flügel, die die Flugbahn stabilisieren sollen. Auf dem anderen Ende ist ein Geschoßkopf eingeschraubt, nach dessen Herausnahme man auf eine grünlich-weiße, bröcklige Masse (II) stieß. In der Mitte hinter dem Geschoßkopf lag darin eingebettet eine Papphülse (Länge 16 cm, Durchmesser 2 $\frac{1}{2}$ cm), die einen aus einer gelben Substanz (III) gegossenen Zylinder umschloß. (Gewicht 117 g.) Die gelbe Substanz ist Pikrinsäure.

Sonst war nur noch die grünlich-weiße Masse vorhanden, im ganzen 4 $\frac{1}{2}$ kg, die sich als ein Gemisch von 85% Ammoniumperchloraat und 15% ziemlich hartem Paraffin erwies.

Der Geschoßkopf besteht aus einem Gewindestück a, einem eingeschraubten Zylinder b, einem in diesem steckenden eisernen Ring mit Messinghülse c (s. Zeichnung).

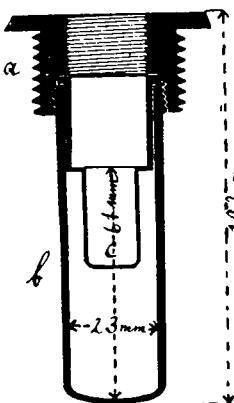
Der Ring ist mit einem nach außen springenden Rand auf den Zylinder aufgesetzt und hat am anderen Ende einen inneren breiten Rand, auf den die Messinghülse aufgelötet ist. Der Hohlraum zwischen Zylinder und Messinghülse war ausgefüllt mit einem zusammengepreßten gelben Pulver (IV) = 25 g. Es besteht wie die Zwischenfüllung aus Pikrinsäure.

Die Feststellung der in der Beschreibung bezeichneten chemischen Substanzen ergibt sich aus folgendem:

Substanz I funkte bei schnellem Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagensrohr an verschiedenen Stellen auf und verbrannte dann lebhaft. Es folgte Sauerstoffentwicklung, und es blieb eine Schmelze zurück, die eine violette Kaliumflamme gab. In Wasser löste sie sich leicht, die Lösung färbte aus Silbernitratlösung einen starken Niederschlag von Chlorsilber, der Glührückstand bestand also aus Chlorkalium.

Bei langsamem Erhitzen auf dem Platinblech oder im Reagensrohr sinterete die ursprüngliche Substanz zu einer braunen Schmelze zusammen, es entwichen nach zersettem Paraffin riechende Dämpfe, die sich entzünden ließen, und man behielt eine graue Schmelze zurück, die bei weiterem Erhitzen ohne Entflammung Sauerstoff entwickelte. Wurde der Versuch im Reagensrohr ausgeführt, so gab es eine Verpuffung mit starkem Knall, weil die Dämpfe mit dem Sauerstoff im Rohr ein explosives Gemisch bildeten. Die Masse bestand also aus einem Gemisch des Kaliumsalzes der Chlorsäure oder Überchlorsäure mit einer organischen paraffinähnlichen Substanz. 50 g Substanz wurden 3 Stunden im Soxhletapparat mit 150 ccm Petroläther (Fraktion 40–70°) extrahiert. Als Rückstand blieben 44,6 g durch Rostpartikelchen verunreinigtes Salz, das beim Erhitzen Sauerstoff entwickelte ohne Flammenerscheinung. Die organische Substanz war also durch die Extraktion entfernt. In heißem Wasser löste sich das Salz leicht auf und krystallisierte beim Erkalten teilweise wieder aus. Die Lösung gab mit Silbernitratlösung schwache Opalescenz, nach dem Kochen mit Ferrosulfat und Schwefelsäure starke Fällung von Chlorsilber. Das Sauerstoffliefernde Salz war demnach Kaliumchlorat.

Aus dem Petrolätherextrakt erhielt ich 5 g rötlichgelbe, paraffinartige Substanz, die im Schmelzpunktsröhrchen bei ca. 35° anfing zu sintern und bei 48–49° vollständig schmolz. Eine aus Petroläther unkristallisierte Probe schmolz vollständig bei 60–61°. Der Schmelzpunkt des Paraffins aus Ozokerit wird zu 63° angegeben. Zwischen den Fingern fühlte sich die Substanz ölig an. Gegen Salpetersäure und alkoholische Kalilauge zeigte sie sich indifferent. Es lag unreines Paraffin vor. Die Analyse ergab 84,18% C und 15,39% H. Reines Paraffin aus Ozokerit enthält 84,9% C und 15,0% H².



Der Initialzündstoff (IV) aus der Flügelmine war ein gelbes Pulver mit intensiv bitterem Geschmack. Im Reagensrohr erhitzt, schmolz es zu einer gelben Flüssigkeit und verpuffte unter starker Rußabscheidung, ebenso auf dem Platinblech, ohne Asche zu hinterlassen. Es löste sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol und heißem Wasser. Aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung bekam man beim Erkalten schöne Krystallabscheidung. Aus wässriger Lösung zog die Substanz nach Zusatz von Schwefelsäure auf Wolle mit gelber Farbe auf. Die Substanz schmolz bei 121,5°, nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 122,5°. Hier nach lag Pikrinsäure vor. Dieselben Eigenschaften zeigte die Zwischenladung (III), es war ebenfalls Pikrinsäure.

Die grünlich-weiße Substanz der Hauptfüllung (II) entwickelte wie die Füllung der anderen Mine bei langsamem Erhitzen im Reagensrohr schwache Paraffindämpfe, auch schmolz die Substanz nicht, sondern verpuffte ganz plötzlich sehr brisant mit langer Stichflamme, ohne glühbeständigen Rückstand zu hinterlassen. Im Reagensrohr hatte sich Wasser kondensiert und ein weißer Beschlag gebildet, der mit Kalilauge Ammoniak entwickelte, in Wasser gelöst starke Chlorsilberfällung gab, also aus Chlorammonium bestand. Ich machte zwei Extraktionsversuche 1. mit Schwefelkohlenstoff, 2. mit Petroläther (Fraktion 40–70°). Es wurde jedesmal 3 Stunden lang im Soxhletapparat extrahiert und als Rückstand eine grünlich-weiße, feinpulvrige Masse erhalten, aus dem Extrakt eine braune krystallische paraffinartige Substanz.

Bei Versuch 1 erhielt ich aus 100 g 84,7 g Rückstand, 15,0 g Extrakt, bei Versuch 2 aus 200 g 169,7 g Rückstand und 29,5 g Extrakt. Eine Probe des Rückstandes löste sich in Wasser nicht vollständig mit schwach grüner Farbe. Die Lösung gab mit Ammoniak und Schwefelammonium keinen Niederschlag, ein Schwermetallsalz, das als Katalysator hätte zugesetzt sein können, war nicht vorhanden. Auf dem Filter hinterblieb ein geringer, dunkelgrüner Rückstand, der sich in Alkohol löste, nach der Extraktion mit Alkohol blieben noch Spuren von Eisenoxyd und Sand, die als Verunreinigungen aufzufassen sind.

Es wurden 150 g des Rückstandes mit Alkohol im Soxhletapparat extrahiert, eine tiefblaue Lösung und in der Extraktionshülse ein ganz farbloses Pulver erhalten. Letzteres verglimmte beim Erhitzen im Reagensrohr unter schwachem Aufleuchten und Bildung brauner Nebel von Stickstoffdioxid. In heißem Wasser löste es sich leicht und krystallisierte beim Erkalten wieder aus.

Die Lösung gab mit Silbernitratlösung, auch nach dem Kochen mit Ferrosulfat und Schwefelsäure, keinen Niederschlag von Chlorsilber. Es war also nur Perchlorsäure, keine Salzsäure und Chlorsäure vorhanden.

Zur Chlorbestimmung wurde eine Probe aus heißem Wasser umkristallisiert, fein zerrieben und bei 100° konstant getrocknet. 0,4476 g wurden mit 1 g Ätzkali und wenig Wasser im Silbertiegel auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt. Es wurde vorsichtig getrocknet und bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung schwach geäugt. Alles Chlor war jetzt als Chlorkalium vorhanden und wurde nach V o l h a r d bestimmt. Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n.-AgNO₃-Lösung = 38,68 ccm

%	Gefunden	Berechnet für NH ₄ ClO ₄	Berechnet für NH ₄ ClO ₃
C	30,4	30,16	34,92

Aus dem alkoholischen Extrakt konnte noch eine geringe Menge des organischen blaugrünen Farbstoffs isoliert werden, die aber nicht näher untersucht wurde. Die paraffinähnliche Substanz aus dem Schwefelkohlenstoff- und Petrolätherextrakt war wesentlich härter als dieselbe Substanz aus der ersten Mine. Sie schmolz bei 51–52°. Die Analyse ergab nur Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Es wurde gefunden: 85,1% C und 15,7% H. Es lag ebenfalls Paraffin vor.

[Art. 37.]