**VI. Ueber die bisherigen und einen neuen
Thermostaten;
von H. Laspeyres in Aachen.**

Der Chemiker, Physiker und mit diesen der Mineraloge bei seinen physikalischen und chemischen Untersuchungen der Mineralien sehen sich bekanntlich sehr häufig in die Nothwendigkeit und Verlegenheit versetzt, Substanzen oder Apparate bis auf eine ganz eng bestimmte Temperatur zu erhitzen und ganz genau bei derselben längere oder kürzere Zeit zu erhalten.

Sie suchen dieses dadurch zu erreichen, daß sie einem s. g. Bade von Luft, Wasser, Salzlösungen, Säuren, Oel, Paraffin, Glycerin¹⁾, Quecksilber oder dergleichen je nach der Temperatur und Beschaffenheit der zu erwärmenden Körper vorsichtig und gleichmäßig diese Temperatur zu geben und zu erhalten sich bemühen mit Aufwand unsäglichlicher Geduld und Zeit, aber ohne jemals ihren Zweck in gewünschtem Grade zu erreichen.

Die Luftbäder, für alle Temperaturgrade allerdings geeignet, leiden am meisten an der schlechten Leitung der Wärme, die Wasserbäder sind nur bis 100° anwendbar, diejenigen mit Salzlösungen werden durch Abscheiden von Salzen an den Wänden der Gefäße und Apparate oder durch Nachfüllen der Lösungsmittel oder durch ihre chemischen Einwirkungen auf die Gefäße, wie die Säurebäder, unbequem oder unbrauchbar. Die Bäder mit Säuren, Oelen, Fetten sind für die Arbeiter und Arbeiten lästig durch die dicken, stinkenden oder zerstörenden Dämpfe, welche sich schon oft bei nicht hohen Temperaturen entwickeln.

Alle diese Bäder bedürfen außerdem noch wegen der geringen Wärmeleitung ihrer Füllungen und wegen des

1) E. Reynolds, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1862, I. 213; *Chem. News*. 1861. 319. No. 106.

aufsteigenden Hitzestromes von der durch die Flamme berührten Stelle des Gefäßes einer hinderlichen und oft nicht zu ermöglichenden Rühr- oder irgend einer anderen Vorrichtung, um die Wärmedifferenzen an den verschiedenen Stellen des Bades auszugleichen. Durch diese Vorrichtungen wachsen nicht nur die Größe des Bades, sondern mit dieser auch die Wärmedifferenzen in demselben und die Schwierigkeit einer höheren Erwärmung. Deshalb empfiehlt E. Kopp ²⁾ zu solchen Erhitzungen das Quecksilberbad wegen seiner guten Wärmeleitung. Da sich aber schon unter 100° das Quecksilber stärker verflüchtigt, und mit steigender Temperatur immer mehr, dürften diese Bäder zwar für die Arbeit, aber nicht für den Arbeiter empfehlenswerth seyn, wenn die Arbeit lange Zeit in kleinen, nicht gut ventilirten Räumen ausgeführt wird. Letzteres ist immer der Fall, denn in zugigen Räumen, etwa unter Rauchfängen, bei offenen Fenstern usw. kann man constante Temperaturen niemals zu erreichen erwarten.

Die Erwärmung der Bäder erfolgt jetzt wohl kaum noch anders als mit der Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners, welche man aus freier Hand oder mit Hülfe von mehr oder weniger selbstthätigen Apparaten, s. g. Wärmeregulatoren, so zu reguliren sucht, daß die nöthige Temperatur langsam erzielt und lange erhalten wird.

Das Ziel, dem Bade auf diese Weise eine *constante* Temperatur auf *lange* Zeit zu geben, d. h. die Darstellung eines Thermostat, erreicht man niemals, wie Jeder weiß, welcher sich mit solchen Bemühungen abgequält und damit seine Zeit verloren hat. Denn es gehören zu viele Bedingungen zur Erreichung solches Thermostat, von welchen man einige gar nicht, andere nur schwer erfüllen kann.

Wenn ein solches Bad:

- 1) in seinem Wärme-Ausstrahlungs- und Leitungsvermögen durch Gleichbleiben der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Wände,

1) Bericht d. deutsch. chem. Ges. V. 1872, S. 645; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1873. XII. 210.

- 2) durch Unveränderlichkeit in der Quantität und Qualität der Füllung sich für längere Zeiträume gleich bliebe, wenn es
- 3) in einem Raume mit constanter Temperatur, also etwa in einem tiefen, gewölbten Keller, welcher so groß wäre, daß die Wärmequelle des Bades den Raum selber nicht erwärme, sich befände; wenn schließlich das Gas
- 4) innerhalb gleicher Zeiten in gleichen Mengen und
- 5) von derselben chemischen Zusammensetzung, mithin von derselben Heizkraft

behufs der Erwärmung des Bades aus demselben Brenner zum Verbrennen käme, so würde man für alle Temperaturen durch Aenderung der Gasmenge (4) einen Thermostat haben.

Die Gasmenge ist bei gleicher Zusammensetzung (5) und gleicher Temperatur (3) ein Product von Ausströmungsöffnung und Geschwindigkeit und diese letztere wieder eine Function des Gasdruckes. Die Bedingung (4) zerfällt also in die zwei Bedingungen: gleiche Austrittsöffnung (4a) und gleicher Gasdruck (4b) oder gleiche Beziehungen zwischen beiden d. h. reciproke Vergrößerung der Austrittsöffnung bei vermindertem Drucke und umgekehrt.

Bei allen bisherigen s. g. Thermostaten nach diesem Principe sind die Bedingungen unter 1, 2 und 3 vom geringsten Einflusse auf die Unbeständigkeit der Badetemperatur und in den meisten Fällen deshalb annähernd genug erfüllt. Von wesentlichem Belange, aber, so lange man das Gas der Gasanstalten benutzt, nicht zu erzielen, ist die Erfüllung der fünften Bedingung. Die bisherige Wärmeregulirung an diesen Thermostaten hat sich deshalb stets nur mit der Erfüllung der vierten Bedingung bemüht. Hierbei ist nun die Größe der Ausströmungsöffnung (4a) in jeder gewünschten Genauigkeit zu verändern möglich. Allein am Gasdrucke (4b) ist, so lange man das Gasometer und Röhrensystem der Gasanstalten

benutzt, nichts zu reguliren. Wie unregelmässig der Gasdruck jeder Anstalt nicht nur zu den verschiedenen Tagesstunden im Großen, sondern auch von Minute zu Minute im Kleinen ist, weiß Jeder.

Alle Wärmeregulatoren gehen deshalb nur darauf aus — und können auch gar nicht anders —, das richtige reciproke Verhältniß zwischen Austrittsöffnung und Gasdruck durch Regulirung der Ersteren beim Wechsel des Letzteren so herzustellen und zu erhalten, daß in gleichen Zeiten gleiche Gasvolumina zur Verbrennung kommen.

Daß diese Bemühungen ohne gewünschten Erfolg bleiben, selbst wenn der Arbeiter seine ganze Zeit und Aufmerksamkeit denselben zuwendet, läßt sich bei dem so wechselnden Gasdrucke und den nicht einfachen Beziehungen zwischen Gasdruck und Volum bei ungleicher Austrittsöffnung von vornherein übersehen und geht auch schon aus dem Umstande hervor, daß eine große Anzahl von Wärmeregulatoren in den letzten Jahren in Vorschlag gekommen ist meist mit der Angabe, daß die bisherigen ihren Zweck nicht erfüllten.

Dieser Umstand beweist auch zugleich, ein wie großes Bedürfniß ein wirklicher Thermostat den Chemikern und Physikern ist.

Außer dem bekanntesten und am meisten angewendeten Wärmeregulator von Bunsen und Kemp, welcher deshalb vielfach ¹⁾ abgebildet und beschrieben sich findet, sind seit 1855 folgende in Vorschlag und Benutzung gebracht worden:

1855. K. v. Hauer, über einen vom Mechaniker S. Markus construirten Apparat zur Erzielung gleichförmiger Temperaturen mittelst einer Gaslampe.

Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1855. 64 ff. mit Bild.

Dingler polytechn. Journ. 1855. CXXXVIII, 196 ff. mit Bild.

1866. J. Maistre, *thermomètre électrique ou régulateur de température. Les Mondes rev. hebdomadaire etc.* (2) XIV. 203. — (2) I. 271 ff.

Fortschr. d. Phys. 1866. XXII. 279. — 1867. XXIII, 396.

1) Desaga, Preisverzeichniß d. Bunsen'schen Apparate usw. Heidelberg 1873. S. 64.

- Giroud, *températures constantes*.
Les Mondes rev. hebdomadaire etc. (2) I. 475.
 Fortschr. d. Phys. 1866. XXII. 279.
1867. Scheibler, elektrischer Temperaturregulator für Luftbäder zur Erzielung constanter Temperaturen.
 Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindust., durch deutsch. illust. Gewerbezeit. 1867. 283.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868. VII. 88 ff. mit Bild.
 Zeitschr. f. Chem. 1867. 701 mit Bild.
 Will, Jahresbericht usw. 1867. 885.
 Fortschr. d. Phys. 1867. XXIII. 396.
- O. Zabel, über einen elektrischen Temperaturregulator für chemische Laboratorien.
 Dingler polyt. Journ. CL. XXXVI. 1867. 202 ff. mit Bild.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1868. VII. 239 ff. desgl.
 Strecker, Jahresbericht usw. 1868. 903.
 Fortschr. d. Phys. 1867. XXIII. 397.
1868. Fred. Guthrie, *description of a new thermostat*.
The philosoph. Magazine etc. 1868. XXXVI. 30 ff. mit Bild.
 Strecker Jahresbericht usw. 1868. 78.
- Hirsch, der Hipp'sche Wärmeregulator zur Erzielung constanter Temperatur in geschlossenen Räumen.
 Carl, Repert. f. Exper.-Phys. 1868. IV. 201 ff. mit Bild.
 Dingler polyt. Journ. 1869. CXCI. 366 ff. desgl.
 Chem. Centralblatt 1869. 959.
 Fortschr. d. Phys. 1869. XXV. 487. — 1868. XXIV. 405.
1870. Schlösing, *régulateur du chauffage par le gaz à l'usage des laboratoires*.
Ann. de chim. et de phys. 1870. XIX. 205 ff. mit Bild.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870. IX. 477 ff. desgl.
- Th. Schorer, verbesserter Bunsen'scher Regulator zur Erzielung constanter Temperaturen mittelst Leuchtgas.
 Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870. IX. 213 mit Bild.
1871. Ferd. Springmühl, elektrische Regulatoren für Druck und Temperaturen.
 Dingler polyt. Journ. 1871. CCII. 242 ff. mit Bild.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872. XI. 431.
1872. E. Reichert, ein einfacher Thermo-Regulator.
 Poggendorff's Ann. 1872. CXLIV. 467 ff. mit Bild.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872. XI. 34.
- Jeannel, *régulateur thermostatique à gaz*.
Ann. de chim. et de phys. 1872. XXV. 386 ff. mit Bild.

- Dingler, polyt. Journ. 1872. CCIV. 460 ff. desgl.
 Chem. Centr. Blatt 1872. 497.
 Zeitschr. f. analyt. Chem. 1872. XI. 192.
- J. Martenson, Temperaturregulator für Gas- und Spiritusflammen.
 Chem. Centralbl. 1872. 513 ff.
Journ. of the chem. soc. 1873. 471.
 Pharm. Zeitsch. f. Rufsl. XI. 136.
- Jac. Myers, üb. d. Reguliren von Gasflammen für Temperaturen höher als der Siedepunkt d. Quecksilbers.
 Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1872. V. 859. 1873. VI. 11.
 Chem. Centralbl. 1872. 785.
Journ. of the chem. soc. 1873. 129.
1873. Weinhold, Gasdruckregulatoren.
 Programm d. K. sächs. Gewerbeschule usw. zu Chemnitz S. 18 mit Bild.

Alle diese Regulatoren bezwecken nach einer Regulirung der Gasausströmungsöffnung für die verlangte Temperatur und den vorhandenen Gasdruck von Seiten des Arbeiters eine selbstthätige Correction dieser Regulirung, wenn der Gasdruck und weithin die Temperatur des Bades zu steigen oder zu sinken beginnt, durch mechanische Verengung und Erweiterung der Ausströmungsöffnung.

Die Apparate von v. Hauer und Weinhold benutzen die Vermehrung des Gasdruckes zum Verkleinern und die Verminderung desselben zum Vergrößern der Ausströmungsöffnung. Die anderen Apparate benutzen die Ausdehnung und Zusammenziehung fester, flüssiger oder gasförmiger, im Bade befindlicher Körper durch die Wärme des Bades, um mit einer mechanischen oder elektrischen Vorrichtung die Ausströmungsöffnung zu reguliren, und unterscheiden sich in ihrer Construction und Anordnung mehr oder weniger von einander und von dem Bunsen-Kemp'schen Regulator.

Bei einer schon im Vorjahre in Angriff genommenen größeren Beobachtungsreihe über den Austritt von Wasser aus Mineralien beim Erhitzen kommt es mir, wenn ich ermittelt habe, bei welcher Temperatur das Wasser aus-

tritt, darauf an, zu ermitteln, wie viel Wasser bei dieser Temperatur austritt.

Da nun selbst beim allerfeinsten Pulver diese Disso- ciation sehr langsam von Molekül zu Molekül fortschreitet und oft erst nach vielen Stunden durch die ganze Masse als beendet sich erweist, kam ich bei diesen Untersuchungen in die mißliche Nothwendigkeit, stundenlang mehrere Tage hintereinander die Substanz einer höheren constanten Tem- peratur aussetzen zu müssen. Dabei trat ich der Frage über die Möglichkeit der Construction eines Thermostat gegenüber und näher und überzeugte mich von der Un- möglichkeit, auf dem bisherigen Wege mit Sicherheit eine auf viele Stunden constante Temperatur zu erzielen, selbst wenn man die Apparate unausgesetzt unter Augen hat und controlirt, wobei man entsetzliche Zeitverluste erleidet.

Ehe ich meine Untersuchungen fortsetzen konnte, mußte ich deshalb prüfen, ob auf anderem Wege ein Thermo- stat zu beschaffen möglich sey, welcher, einmal auf eine bestimmte Temperatur genau regulirt, ohne jede Schwan- kung derselben, ohne Nachhülfe und Controle so lange weiter functionire, als man wolle.

Meine Bemühungen sind von gutem Erfolge gewesen. Ich habe einen Thermostat erhalten, welcher so einfach, zuverlässig und bequem ist, daß er für alle chemischen Untersuchungen unter 325° nichts zu wünschen läßt und für physikalischen Gebrauch allen gerechten Anforderungen genügen dürfte, wenigstens allen bisherigen sog. Thermo- staten weit überlegen ist. Er gestattet nämlich, so lange nur eine beliebige, aber Hitze genug gebende Flamme unter ihm brennt, die wochenlange Innehaltung jeder Tem- peratur zwischen $+ 35^{\circ}$ und 325° , also fast soweit, als überhaupt genaue Temperaturbestimmungen mittelst eines Quecksilberthermometers möglich sind und soweit deshalb in den meisten Fällen Temperaturgrade verlangt werden. Ohne daß man ein Auge auf den Apparat zu wenden hat, sind die Temperaturschwankungen, wie ich weiter unten nachweisen werde, minimal. Bekanntlich giebt es

nur ein Mittel, sich eine constante Temperatur in einem Körper durch Erwärmung zu verschaffen, indem man alle zuviel hinzugeführte Wärme zur Leistung von Arbeit zwingt. Diese constante Temperatur kann man dann durch Leitung auf jeden anderen Körper übertragen, so lange man will. Dieses Mittel ist eigentlich ein doppeltes; man kann sowohl die Schmelz-, bezügl. Erstarrungstemperatur fester, als auch die Siedetemperatur flüssiger Körper zur Herstellung von Thermostaten benutzen.

Die Frage, welches dieser zwei Mittel für den vorliegenden Zweck am bequemsten zu verwenden sey, kann nicht lange zweifelhaft bleiben.

Von rein theoretischem Gesichtspunkte aus hat die Benutzung der Schmelztemperatur den Vorzug, weil dieselbe — wenn man so sagen darf — viel constanter als die Siedetemperatur ist, indem sie nach den Untersuchungen von J. Thomson, Clausius, Bunsen zwar vom Drucke, unter welchem das Schmelzen erfolgt, abhängt, aber in so geringem Grade, daß man sie bei den geringen Schwankungen des Luftdruckes als absolut constant ansehen darf.

Dieses Princip kann man aber nicht gut praktisch für die Beschaffung eines Thermostat verwenden. Einmal würden sich schwerlich so viele geeignete Substanzen finden lassen, um für alle Grade bis gegen den Siedepunkt des Quecksilbers hin ein Bad zu haben und selbst dann müßte man viele hundert z. Th. theure Körper und Gefäße um sich haben. Zweitens würden die Gefäße, in welchen die Schmelzung geschieht, sobald man Stunden lang constante Temperaturen gebraucht, sehr groß seyn müssen und viel Schmelzmaterial erfordern. Dieser Uebelstand ließe sich allerdings dadurch umgehen, daß man nicht bloß die Schmelztemperatur, sondern mit dieser abwechselnd auch die ihr gleiche Erstarrungstemperatur benützte. Denn so lange noch nicht alles geschmolzen oder alles erstarrt ist, ist die Temperatur constant. Bei Beobachtung dieses Vorganges mit Thermometer ließe sich mit kleineren Apparaten und Mengen wohl ein solcher Thermostat

herstellen. Drittens wäre aber ein unausbleiblicher Uebelstand bei Benutzung der Schmelztemperatur, daß die Zeit und Aufmerksamkeit des Arbeiters vom Gange der Schmelzung und Erstarrung in Anspruch genommen würde, während ein Thermostat nur dann ganz brauchbar ist, wenn er, einmal regulirt, sich selbst stets weiter regulirt.

Alle diese großen Nachtheile fallen bei Benutzung der Siedetemperatur ganz fort, allein zu gleicher Zeit der große Vortheil einer absolut constanten Temperatur, weil der Siedepunkt bekanntlich gewissen kleinen Schwankungen unterliegt. Zu allererst fragt es sich, welche Flüssigkeiten für diesen Apparat am besten zu wählen sind, um mit der geringsten Anzahl verschiedener Stoffe alle Temperaturgrade bis gegen 350° herstellen zu können.

Dadurch werden aus demselben Grunde wie bei einem Thermostat mit Schmelztemperaturen alle homogenen Flüssigkeiten ausgeschlossen. Es bleibt nur die Wahl zwischen Salzlösungen und Flüssigkeitsgemischen.

So verschieden auch die Siedepunkte der verschiedenen Salzlösungen und deren Concentrationsstufen sind, so wenig schädliche Einwirkungen auf die Gefäße und die Gesundheit des Arbeiters sie meist zeigen, so empfehlen sie sich doch nicht, weil man zu viele Salze und Lösungen für alle Temperaturen haben müßte und weil es nur wenige Salzlösungen giebt, welche unter dem Luftdrucke bei über 120° sieden. Man muß also zu Gemischen von Flüssigkeiten greifen. Bei ihrer Wahl kommen vorzugsweise oder nur diejenigen in Betracht, welche sich in allen Quantitäten gut mischen, deren Siedepunkte möglichst weit auseinander liegen, welche selbst oder in ihren Dämpfen den Gefäßen, Arbeitsräumen und Arbeitern in keiner Weise gefährlich oder schädlich werden können und bei deren Gemischen der Siedepunkt proportional mit den Mischungsmengen steigt oder fällt.

Für Temperaturen über 100° empfehlen sich am meisten Gemische von concentrirter Schwefelsäure, welche

unter 760^{mm} Druck bei 325°¹⁾ siedet, und von Wasser, denn dieselben genügen für alle mit dem Quecksilberthermometer mit Sicherheit meßbaren Temperaturen über 100°, was ja fast ausschließlich von einem Thermostat gefordert wird.

Verdünnte Schwefelsäure hat bekanntlich ein um so geringeres Volumgewicht, je mehr Wasser sie enthält; beim Erhitzen steigt das Volumgewicht und der Siedepunkt, während Wasserdämpfe entweichen, allmählich höher, bis er 325° erreicht, wobei die Säure als solche sich verflüchtigt.

concentr. Schwefels. vom V.-G. 1,843 siedet bei 325°

"	"	"	"	1,842	"	"	285
"	"	"	"	1,833	"	"	268,3°
"	"	"	"	1,819	"	"	252,8
"	"	"	"	1,801	"	"	237,7
"	"	"	"	1,769	"	"	216,6
"	"	"	"	1,757	"	"	210,0
"	"	"	"	1,730	"	"	199,4
"	"	"	"	1,670	"	"	182,2
"	"	"	"	1,520	"	"	143,3
"	"	"	"	1,300	"	"	115,5
"	"	"	"	1,100	"	"	103,3
"	Wasser	"	"	1,000	"	"	100,0° ²⁾

Dazwischen liegen alle übrigen Gewichte und Siedepunkte. Für die seltenen Fälle, daß constante Temperaturen unter 100° verlangt werden, empfehlen sich Mischungen von Wasser und absolutem Alkohol, welcher bei 760^{mm} Druck und V.-G. = 0,8095 (4°) bei 78,4°³⁾ siedet, oder für noch tiefere Temperaturen Gemische von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, welcher unter

1) Wüllner, Experimentalphysik 1871. III. 517.

2) Hefslor, Physik 1852 S. LIII. Taf. XVIII.

3) Wüllner, l. c. S. 517. — Nach E. Linnemann 78°,53 bei 760^{mm} Druck und 0,8090 V.-G. bei 17°. Annal. d. Chem. u. Pharm. CLX, 195 ff. Jahresbericht d. Chem. usw. 1871, 382.

760^{mm} Druck mit dem V.-G. = 0,7358 (0°) bei 34,9°¹⁾ siedet. Diese Gemische sieden gut wie die von Schwefelsäure mit Wasser.

Diese vier Flüssigkeiten genügen also für Herstellung eines Thermostat für alle Temperaturen von + 34,9 — 32°, 5. Anforderungen an tiefere oder höhere Grade dürften wohl selten an einen Thermostaten gestellt werden.

Jeder Apparat, in welchem man die Gemische dieser Flüssigkeiten so zum Sieden bringen kann, daß sie sich in keiner Weise dabei ändern, ist ein Thermostat. Man muß also dafür sorgen, daß in ihm ohne gänzlichen Abschluß der Luft alle durch das Sieden entwickelten Dämpfe sofort condensirt werden und zur Siedeflüssigkeit zurückfließen. Diese einzige an den Apparat zu stellende Bedingung ist leicht zu erfüllen durch Condensations- oder Kühlrohre, welche von der Kuppel des Siedegefäßes mehr oder weniger vertical aufsteigen, oben nur lose gegen Staub und Zug bedeckt sind, lang und weit genug sind, um alle in sie getriebenen Dämpfe vollständig zu condensiren und welche die Condensationsflüssigkeiten regelmäsig und möglichst bald nach der Bildung zur Siedeflüssigkeit zurückgelangen lassen.

Ein großer Vorzug dieses Thermostat ist nun, daß man ihn in den meisten Fällen in der kürzesten Zeit mit den einfachsten Mitteln, welche jeder Chemiker und Physiker immer bei der Hand hat, sich selber construiren kann, wie Fig. 13, Taf. III es erläutert.

Dieselbe stellt in ein Drittel der natürlichen Größe den Thermostat dar, wie er sich nach manchen Versuchen und Vergleichen am praktischsten und zugleich einfachsten entwickelt hat, und mit welchem ich bisher alle Beobachtungen angestellt habe, ohne daß er — selbst bei 300° — zersprungen wäre.

Er besteht nur aus Glas, Kork oder Kautschuk und etwas Quecksilber. Das Siedegefäß A ist eine Erlenmeyer'sche geradwandige Kochflasche von möglichst dün-

1) Wüllner, l. c. S. 517.

nem, gut gekühltem Glase und so weithalsig als nur vorhanden. Oben ist sie mit einem Stopfen *B* aus Kork oder Kautschuk ¹⁾ gut geschlossen. Durch denselben gehen zwei etwa 5^{mm} weite Oeffnungen zur Aufnahme der Condensationsrohre *CC'* und eine Oeffnung zum Durchstecken eines möglichst weiten Reagirglases *D* vertical hindurch. Dieses letztere ist der allerdings nicht groÙe und, was manchmal unbequem wird, verticale Raum, in welchem die Substanzen, GefäÙe usw. erhitzt werden sollen und in welchem sich auch das Thermometer befindet (in der Zeichnung fortgelassen).

Für die meisten chemischen Zwecke (z. B. Trocknen von Substanzen, Filter, Präparaten) und für viele physikalische Versuche (z. B. calorimetrische) ist der Erhitzungsraum groÙ genug. Um in ihm Luftcirculation, also unregelmäßige Abkühlung zu vermeiden, ist er oben durch einen Kork geschlossen, dieser aber durchbohrt zur luftdichten Aufnahme eines leicht verschiebbaren Glasrohres *e*. Dieses ist unten am besten halbkugelförmig ausgeblasen und weit geöffnet, oben dagegen capillar ausgezogen, aber ebenfalls offen, um in *D* durch Erhitzung keinen Ueberdruck zu bekommen, ohne der kalten Luft merklichen Eintritt zu gewähren. Will der Chemiker die Erwärmung nicht in gewöhnlicher Luft, sondern in trockener oder in anderen Gasen oder in Dämpfen vornehmen, so wird der Kork *D* doppelt durchbohrt zur Aufnahme der nöthigen Glasrohre, welche man in einem weiten Reagirglase beliebig anordnen kann. Die Substanz wird in einem dünnen, kleinen Reagirgläschen *f* an einem, im Korne luftdicht einzuklemmenden Platindrahte in die Röhre *D* eingesenkt. Entwickeln sich beim Erwärmen des Körpers Dämpfe, welche sich in *D* und *e* an den kühleren Stellen condensiren, so verschließt man mit der halb-kugelför-

1) Je nach der siedenden Flüssigkeit und Temperatur. So lange beim Sieden der Säure nur Wasserdämpfe entweichen, wird der Kork nicht angegriffen, wenn man beim Sieden das Heranspritzen der Säure vermeidet.

migen Oeffnung von *e* das Gläschen *f*, damit die Dämpfe meist in das Rohr *e* treten, wo sie theils austreten, theils sich condensiren werden. Um diese Condensationswasser am Zurückfließen zu verhindern, steckt man in *e* lose zusammengedrehtes Fließpapier. Im Kochkolben *A* steht die siedende Flüssigkeit etwa bis zu ein Drittel der Kolbenhöhe und das Reagirglas *D* taucht etwa bis zur Mitte der Flüssigkeit beinahe 30^{mm} tief ein.

In Gefäßen, in welchen Flüssigkeitsgemische oder Salzlösungen kochen, die Dämpfe condensirt werden und an allen Gefäßwänden wieder zurückfließen, haben bekanntlich die Dämpfe niemals die Temperatur der Siedeflüssigkeit, sondern eine geringere. Man kann folglich die Wärme der Dämpfe nicht zum Thermostat benutzen, sondern muß das Rohr *D* soweit eintauchen, daß die zu erhitzenden Körper ganz unter der Flüssigkeitsoberfläche liegen. Oberhalb dieser wird also auch in *D* eine mehr oder minder niedrigere Temperatur herrschen als unterhalb derselben; es können somit die erwärmten Körper wohl eine constante, niemals aber die Siedetemperatur selber annehmen.

Um diese Differenz möglichst klein zu machen, fülle ich das untere Ende des Reagirglases *D* genau so weit, als es eintaucht mit Quecksilber und, wenn der erwärmte Körper zum Theil über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen muß, so weit als der Erstere reicht, damit ihm ganz und rasch die Wärme zugeführt wird. Da in den meisten Fällen die erwärmten Körper leichter als Quecksilber sind, müssen sie mit dem verschiebbaren Glasrohre *e* untergetaucht gehalten werden.

Nimmt man *D* möglichst weit und *e* möglichst dünn, so findet ein dünnes Thermometer immer noch Platz; wenn nicht, so muß man es beim Einsetzen des zu erwärmenden Körpers, nachdem man die Temperatur im Quecksilber festgestellt hat, herausnehmen, was manche Nachtheile im Gefolge hat, z. B. den raschen Temperaturwechsel der eingetauchten und herausgezogenen Körper und Thermometer.

Die Condensationsrohre *C* und *C'* sind etwa 15^{mm} weite Glasröhren. Eine Länge von 20 bis 25 Centm. über dem Stopfen genügt erfahrungsmäßig bei den gebrauchten Flüssigkeiten zur völligen Condensation für alle Temperaturgrade. Damit sie neben dem weiten Reagirglase *D* gut durch den Stopfen *B* gehen und damit in ihnen die condensirten Dämpfe gut und rasch zurückfließen, sind sie nach unten verjüngt und ragen etwa 30 bis 50^{mm} tief unter dem Stopfen etwas nach außen gekrümmt in den Kolben *A*, damit die kalte Traufe niemals das Erwärmungsrohr *D* kühle.

Der Apparat wird mittelst Gasflamme auf Drahtnetz oder Sandbad erhitzt, der Kolben *A* steht also frei auf. Da nun aber durch die schweren Condensationsrohre der Schwerpunkt sehr heraufrückt und der Apparat beim Sieden leicht erschüttert wird, ist es zweckmäßig, den Apparat durch Festklemmen des einen Condensationsrohres gegen Umschlagen zu sichern.

Die oben gegen Luftcirculation usw. bedeckten Condensationsrohre dienen auch zum Einfüllen, Nachgießen und Mischen der Flüssigkeiten, ohne das Sieden zu unterbrechen. Mit Vorsicht kann man selbst in kochendes Wasser ohne jede Gefahr concentrirte Schwefelsäure einträufeln lassen und umgekehrt. Besser ist es aber auf jeden Fall, es zu vermeiden, weil beim Explodiren des Apparates die kochende bis 325° heiße Säure gefährlich werden kann. Für solchen Fall ist es gut, wenn der Apparat hinter Glas und auf einem Sandbade steht, welches den flüssigen Inhalt des Apparates noch aufzunehmen vermag.

Ein Condensationsrohr genügt nicht zum ruhigen Sieden, weil sich im engsten Theile desselben die aufsteigenden Dämpfe und die herabfließenden Condensationswasser begegnen und bekämpfen würden. Bei zwei Röhren übernimmt abwechselnd das Eine das Aufsteigenlassen, das Andere das Abfließen ruhig und gleichmäßig.

Nimmt man statt des Glaskolbens ein Metallgefäß, was

natürlich wegen der Schwefelsäure von Platin seyn muß, so kann man dem Thermostat jede beliebige GröÙe und Anordnung geben, ihn mithin für alle chemischen und physikalischen Untersuchungen, z. B. Arbeiten mit dem Luftthermometer, nutzbar machen. Es wird weiter unten gezeigt werden, welche großen Vorzüge der Platinthermostat sonst noch vor dem von Glas hat.

Der Hauptnachtheil des Platinapparates ist der höhere Preis, welcher sich aber nicht so hoch stellen wird, als es zuerst scheinen mag, weil man das Platinsiedegefäß von dünnem Bleche treiben und zum Schutze mit einem starken Kupfermantel umgeben lassen kann, welcher nur an drei Stellen das Platin berührt, sonst den Spielraum zwischen beiden Metallen läßt, welchen die verschiedene Ausdehnung der Metalle wünschenswerth erscheinen läßt.

Man kann auch diesen Zwischenraum noch weiter wählen und ihn mit Seesand, Metallfeile und dergl. ausfüllen.

Alle schweren Theile des Apparates läßt man von der starken Kupferhülle tragen und führt sie nur luftdicht durch die aus etwas stärkerem Platinbleche gefertigten Oeffnungen mit Ansatzröhren. Da der Apparat höchstens 325° heiß wird, können Goldlöthungen ohne Nachtheil angewendet werden.

Meine chemischen Untersuchungen über den Wasseraustritt aus Mineralien usw. müssen in einem horizontalen Erhitzungsrohre vorgenommen werden, in welchem innerhalb eines Platinschiffchens das Mineralpulver, daneben das Thermometer sich befinden, durch welches eine langsame Circulation trockener Luft stattfinden muß und welches zwischen Chlorcalciumröhren eingeschaltet liegt. Zu dem Zwecke will ich mir nach diesem Principe den in Fig. 14, Taf. III abgebildeten und ohne Erläuterungen verständlichen Platinthermostat construiren lassen. Der Maßstab ist ebenfalls ein Drittel der natürlichen GröÙe.

Dieser Apparat wird sich, wenn man das Rohr *D* etwas geneigt hindurchgehen läßt, zur Bestimmung specifischer Wärme bei höheren Temperaturgraden gewiß mit Vor-

theil statt des Regnault'schen Heizapparates¹⁾ anwenden lassen.

Prüfen wir nun noch schließlic die Zuverlässigkeit dieses Thermostat. Die Temperatur jeder siedenden, sich chemisch nicht ändernden, Flüssigkeit ist bekanntlich nicht absolut constant, sondern abhängig vom Drucke auf der Oberfläche — also beim vorliegenden Apparate vom Luftdrucke —, von der Höhe der siedenden Flüssigkeit, von der Natur der Gefäßwände, in welchen die Flüssigkeit siedet, d. h. von der Adhäsion der Flüssigkeit zur Substanz des Gefäßes und von der Cohäsion der Flüssigkeitsmoleküle zu einander und zu den von ihnen absorbirten Gasen.

Da im vorliegenden Apparate bei jedem Versuche immer dieselbe Menge, also stets gleich hohe, Flüssigkeit, an denselben Gefäßwänden und von derselben chemischen Beschaffenheit siedet, sollte man glauben, diese drei Fehlerquellen eliminirten sich, d. h. man erhielte bei demselben Luftdrucke, wenn auch nicht die absolute Siedetemperatur — worauf es auch gar nicht ankommt — so doch eine constante Temperatur.

Dem ist aber nicht ganz so; nur der erste Punkt ist ausgeglichen, die anderen ändern sich etwas im Laufe des Siedens.

Im Beginn des Siedens sind die Wände nämlich unrein und haben auf ihrer Oberfläche verdichtete Gase. Die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Wand ist also zuerst kleiner als später, wenn durch Kochen, namentlich mit Schwefelsäure, Alkohol und Aether, die Wände reiner und gasfrei geworden sind. Im Verlaufe des Siedens wird deshalb die Temperatur etwas steigen.

Weshalb man die Rudberg'sche Erfahrung, welche man bei Bestimmung des Siedepunktes an Thermometern benutzt, bei dem Thermostat nicht anwenden kann, geht aus dem obigen hervor. Diese in den meisten Fällen geringe Aenderung in der Temperatur der siedenden Flüssigkeit.

1) Wüllner, Experimentalphysik 1871 III, 364 ff. Fig. 66.

sigkeit kann aber wohl dadurch verringert werden, daß man das ausgekochte und reine Gefäß nie trocken und unrein werden läßt.

Nach den Beobachtungen der Physiker ist die Adhäsion vieler Flüssigkeiten, z. B. Alkohol und Wasser, an Glas größer, als an Metall, besonders Platin; es kommt deshalb die in einem Platinthermostat beobachtete Temperatur der Siedetemperatur näher, als im Glasthermostat. Vortheil des Platinthermostat.

Viel größeren Einfluß auf die Veränderlichkeit der Temperatur einer siedenden Flüssigkeit scheinen aber die molekularen Kräfte zwischen Flüssigkeit und absorbirten Gasen zu haben. Durch gänzlich Auskochen der letzteren steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit bedeutend, wie es Donny ¹⁾ nachgewiesen hat.

Auf diesen molekularen Kräften zwischen Gefäß, Flüssigkeit und absorbirten Gasen beruht das Stößen der siedenden Flüssigkeiten oder der sog. Siedeverzug, der in Glasgefäßen viel stärker ist, als in Gefäßen von Platin und der mit der Dauer des Siedens ganz besonders in Glas zunimmt, wohl weil die glatte Oberfläche des Glases mit Hülfe von Säuren usw. so gereinigt werden kann, daß das Wasser überall adhärirt, während das bei Platin nicht möglich ist, wohl weil im Metalle immer Risse und Schrammen sich befinden, welche nicht gereinigt werden können und vom Wasser nicht erfüllt werden, da sie mit der an der Oberfläche verdichteten Luft erfüllt sind.

Was bei Glasgefäßen durch Kochen bald von selbst eintritt, ist in Platin Magnus nur mit Mühe gelungen, nämlich durch Reinigen der Schale mit Säuren und Lauge, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit darin merklich zu erhöhen.

Das wird zu einem sehr großen Vortheile des Platinthermostat gegenüber dem von Glas.

Wenn man also das Stößen der Flüssigkeiten beim Sieden zu verhindern sucht, so schwächt man die Tempe-

1) Eortschritte d. Phys. 1846, II. 18 ff.

raturschwankungen im Thermostat. Man hat nun eine Reihe von Mitteln gegen das Stößen vorgeschlagen¹⁾. Die Anwendbarkeit und den Erfolg dieser Mittel beim Thermostat habe ich noch nicht geprüft, ich werde meine späteren Beobachtungen darüber mittheilen.

Da die Siedeflüssigkeit jeden Tag von Neuem justirt werden muß oder kann, handelt es sich bei Beurtheilung der Schwankungen des Siedepunktes durch die Veränderlichkeit des Luftdruckes um den Einfluß der stündlichen Barometerschwankungen im Laufe eines Tages. Von seltenen Ausnahmen, bei welchen man solche Untersuchungen leicht aussetzen kann, sind im Mittel dieselben so außerordentlich gering²⁾, daß man sie bei den Untersuchungen vernachlässigen kann.

Im Glasthermostat, welcher besonders in höheren Temperaturgraden gegen den Platinthermostat zurücksteht, habe ich die weiter unten genannten Schwankungen in der Temperatur der siedenden Flüssigkeit beobachtet. Dabei zeigte sich deutlich, daß dieselben nur durch das Stößen der Flüssigkeit merklich wurden, also mit der Beseitigung dieses Uebelstandes fortfallen oder wenigstens sehr gemindert werden.

Um das Stößen zu vermeiden, wandte ich bei den bisherigen Prüfungen nur das roheste und, wie aus dem Obigen hervorgeht, nicht correcte Mittel an, daß ich alle 2 bis 3 Stunden das Glasgefäß mit einem trockenen, also unreinen und lufthaltigen wechselte und den Boden des-

1) Donny, Fortschr. d. Phys. 1846, II. 18 ff.

Legrand, *Ann. de chim. et de phys.* LIII. — Pogg. Annalen Bd. XXXVII.

P. Pellogio, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1867, VI. 396 ff. — 1869, VIII. 61. — *Chem. News.* XX. 53.

C. Winkelhofer, Dingler polyt. Journ. CXCI, 30. Zeitschrift f. analyt. Chem. 1870, IX. 247.

Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870, IX, 248.

Th. Schumann, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1870, IX. 248. — *Americ. Journ. of pharm.* XLI, 527.

2) Müller, kosmische Physik 1872, S. 572 ff.

selben mit frischen Platinstücken oder eckigen Glasperlen bedeckte, wobei das Sieden fast bis zu 300° hinauf, also mit fast concentrirter Schwefelsäure, stundenlang gut von Statten ging.

Die Flüssigkeitsmischung von dem bestimmten Siedepunkte findet man leicht. Man stellt sich nach Gutdünken oder mit Hülfe von Aräometern eine Mischung dar, welche etwas tiefer siedet und concentrirt sie im Apparat durch Abdampfen bei herausgenommenen Condensationsrohren so lange, bis das im Quecksilberbädchen befindliche Thermometer die verlangte Temperatur anzeigt, dann verschließt man den Apparat sofort mit den Condensationsrohren.

Regulirte man die Flamme so, daß das Sieden nicht stark und recht gleichmäßig erfolgte, was schon die kurzen Condensationsrohre erforderten, so zeigte ein Geißler'sches Thermometer, dessen Grade 0,65 Mm. lang sind, bis 150° keine Schwankungen, bis 250° etwa solche von bis 0,5°, darüber bis 1". Bei dem starken Stoßen der fast concentrirten Schwefelsäure in Glas um 300° stieg die Temperatur vor jedem Stoße um 1 bis 2° und fiel nach demselben um den gestiegenen Werth.

Nach Abschluß meiner Untersuchungen fand ich bei der Durchsicht der neuesten Literatur nach Thermoregulatoren, daß H. Sprengel fast gleichzeitig dasselbe Princip zur Herstellung eines Luftbades mit constanter Temperatur zwischen 100° und 200° benutzt hat¹⁾.

Allein er hat das Princip nicht nach Möglichkeit, sondern nur für etwa 100 Grade ausgenutzt, ferner dem Apparate eine nicht zweckmäßige Construction gegeben, indem er die verdünnte Schwefelsäure in einem doppelwandigen Bleikasten, mit einem Rückflusskühler versehen, zum Sieden bringt.

1) Chem. Centralbl. 1873, 498,
Journ. of Chem. soc. 1873, 458,
Chem. News. XXIX. 130,
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, VI. 271.

Ein solcher Kasten, dessen Anfertigung viel Arbeit erfordert, gestattet wohl kaum ein gutes gleichmäßiges Sieden, schwerlich die Anwendung von Mitteln gegen den Siedeverzug, wird von Schwefelsäure, welche bekanntlich, sobald sie das Volumgewicht 1,71, also vielleicht die Siedetemperatur 193° hat, nicht mehr in Blei gekocht werden darf, angegriffen, wodurch die Siedeflüssigkeit mehr oder weniger geändert werden dürfte usw.

Ich trage deshalb kein Bedenken, die unabhängig von Hrn. Sprengel angestellten Beobachtungen und erlangten Resultate hiermit zu veröffentlichen.

Aachen, im April 1874.

VII. *Ueber die Krystallform und die Modificationen des Selens; von C. Rammelsberg.*

I. Die Krystallform des Selens.

Mitscherlich bestimmte die Form der aus Schwefelkohlenstoff sich abscheidenden Selenkrystalle¹⁾, was bei ihrer geringen GröÙe und ihren zahlreichen Flächen mit groÙen Schwierigkeiten verbunden war. Er fand sie *zwei- und eingliedrig*, und gab ihnen eine solche Stellung, daÙ

$$a : b : c = 1,62 : 1 : 1,60$$

und der Winkel der schiefen Axen (α) = 75° 54' ist.

Wiewohl er im Eingange seiner Abhandlung sagt, die Kenntniß der Form des Selens sey besonders wegen seiner Beziehungen zum Schwefel wichtig, so gedenkt er weiterhin eines Zusammenhanges ihrer Formen nicht, offenbar deswegen, weil die von ihm beobachteten Selenkrystalle sich mit denen des Schwefels nicht vergleichen lieÙen. Und doch war die Isomorphie beider Elemente

1) Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1855, 409.